

# Über lasergeheizte kolloidale Goldnanopartikel in Polymerlösungen

Von der Universität Bayreuth  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

von

Florian Schwaiger

geboren am 18. Mai 1981  
in Dortmund

1. Gutachter: Prof. Dr. Werner Köhler
2. Gutachter: Prof. Dr. Matthias Weiß

Tag der Einreichung: 14. Februar 2013  
Tag des Kolloquiums: 19. April 2013

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>v</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>ix</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>x</b>
<b>1 Kurzdarstellung</b>	<b>1</b>
<b>2 Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>3 Grundlagen</b>	<b>5</b>
3.1 Thermodiffusion . . . . .	5
3.2 Thermooptische Eigenschaften metallischer Nanopartikel . . . . .	7
3.3 Diffusion von Tracerteilchen . . . . .	13
3.4 Tracking-Verfahren . . . . .	22
3.5 Polymere . . . . .	23
<b>4 Experiment</b>	<b>31</b>
4.1 Transiente holographische Gitter . . . . .	31
4.2 Mikroskop . . . . .	34
4.3 Proben . . . . .	40
<b>5 Ergebnisse</b>	<b>43</b>
5.1 Das Temperaturfeld geheizter Kolloide unter realen Bedingungen . .	43
5.2 Simulationen zur Dynamik von Nanopartikeln . . . . .	51
5.3 Verteilungsfunktion des MSD für zweidimensionale Zufallsbewegungen	56
5.4 Transiente Käfigbildung um geheizte Goldkolloide in Polymerlösungen	64
5.5 Photothermische Deformation eines transienten Polymernetzwerkes	85
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>93</b>
<b>7 Summary</b>	<b>97</b>
<b>A Mess- und Literaturwerte</b>	<b>99</b>
A.1 Thermodynamische Materialparameter von Gold und Wasser . . . .	99
A.2 Dichte und Viskosität von Wasser . . . . .	99
A.3 Polystyrol-Toluol-Mischungen . . . . .	100

<b>B Programme</b>	<b>107</b>
B.1 Langevin-Gleichung . . . . .	107
B.2 MSD-Berechnung . . . . .	108
B.3 Teilchenverfolgung . . . . .	109
B.4 Berechnung des Konzentrations- und Viskositätsfeldes . . . . .	115
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>119</b>

# Abbildungsverzeichnis

3.1	Skizze der Plasmonenanregungen . . . . .	8
3.2	Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ von Gold und Silber . . . . .	9
3.3	Absorptionsquerschnitt als Funktion des Radius und der Wellenlänge	11
3.4	Die zeitliche und räumliche Temperaturzunahme um ein geheiztes Kolloid . . . . .	14
3.5	Zeitliche Abhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrates und die Zeitskalen der Diffusion . . . . .	16
3.6	Skizze zur alternativen Berechnung des MSD in Abhängigkeit vom „time lag“ $\tau$ . . . . .	20
3.7	Skizze zur Berechnung des MSD in Abhängigkeit vom „time lag“ $\tau$ .	20
3.8	Trajektorien, Schrittweitenverteilung und daraus berechnete, zeitlich gemittelte quadratische Verschiebung als Funktion des „time lags“. .	21
3.9	Darstellung der verschiedenen Konzentrationsbereiche in Bezug auf die Überlappkonzentration . . . . .	25
3.10	Trennlinie zwischen Glas und unterkühlter Flüssigkeit für das System PS/Toluol nach der Fox-Gleichung. Die getrichelte horizontale Linie gibt die Raumtemperatur an. . . . .	27
4.1	Das Prinzip des TDFRS . . . . .	32
4.2	Beispiel für ein TDFRS-Messsignal . . . . .	33
4.3	Skizze des verwendeten Mikroskopaufbaus . . . . .	35
4.4	Phasenkontrastaufnahme einer vermeintlichen Doppelringstruktur .	38
4.5	Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von eingetrockneten Goldkolloiden der verwendeten Suspension . . . . .	41
5.1	Absorbierte Leistung in Abhängigkeit von der Position im Laserprofil	44
5.2	Absorbierte Laserleistungen im Verhältnis zu einem Kolloid im Zentrum des Lasers . . . . .	46
5.3	Vergleich der Temperaturfelder in der Nähe von Grenzflächen . . . .	47
5.4	Skizze zur Theorie der Spiegelladungsmethode sowie die berechneten Felder und deren Abweichung zum Idealfall . . . . .	47
5.5	Das Temperaturfeld im Vergleich zwischen freiem Teilchen und einem Teilchen in Wandnähe . . . . .	49
5.6	$D_{tr}$ und $\alpha$ als Funktion der Trajektorienlänge . . . . .	52
5.7	Korrelation zwischen $D_{tr}$ und $\alpha$ und Histogramme für $L = 100$ . . .	53

5.8	Verteilungsfunktionen der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Trajektorienlängen $L$ und Auswertebereiche $k$ ohne Rauschen . . . . .	54
5.9	Verteilungsfunktionen der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Trajektorienlängen $L$ und Auswertebereiche $k$ bei schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis . . . . .	55
5.10	Verteilung der Abstände und Abstandsquadrate zwischen Anfangs- und Endpunkt einer Trajektorie . . . . .	57
5.11	Modifizierte Erlang-Verteilung für verschiedene $n$ und Residuen zur Gauß-Verteilung für $n = 10$ und $n = 100$ . . . . .	58
5.12	Skizze zur Verteilungsfunktion einzelner MSD ( $\tau$ )-Punkte . . . . .	59
5.13	Histogramme der mittleren quadratischen Verschiebung für verschiedene $n$ . . . . .	60
5.14	Histogramme der mittleren quadratischen Verschiebung aus gemessenen Trajektorien für verschiedene Mittelungen und die angepassten modifizierten Erlang-Verteilungen . . . . .	61
5.15	Skizze zur statistischen Abhängigkeit der Trajektorienstücke und Abhängigkeit der Parameter $n$ und $\lambda$ von der Schrittzahl für simulierte und gemessenen Trajektorien sowie ein Vergleich der Verteilungsfunktionen im überlappenden und nicht-überlappenden Fall . .	63
5.16	Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten von PS/Toluol als Funktion der Konzentration und Temperatur . . . . .	66
5.17	Molmassen-, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten von Polystyrol in Toluol . . . . .	67
5.18	Räumliche Konzentrationsprofile für verschiedene Gleichgewichtsmassenbrüche bei konstantem und temperaturabhängigem Soret-Koeffizienten . . . . .	70
5.19	Dreidimensionale Darstellung des Polymer-Konzentrationsfeldes für zwei verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen . . . . .	71
5.20	Räumliche Konzentrationsprofile für verschiedene Gleichgewichtsmassenbrüche bei temperatur-, konzentrations- und molmassenabhängigem Soret-Koeffizienten . . . . .	72
5.21	Soret-Koeffizient $S_T(R)$ als Funktion der Oberflächentemperatur $T(R)$	73
5.22	Polymerkonzentration an der Teilchenoberfläche . . . . .	73
5.23	Phasenkontrastaufnahmen einer Temperatur- und Lösungsmittelblase um ein Kolloid . . . . .	75
5.24	Verhältnis der Amplituden der Temperatur- und Konzentrationsverschiebung im linearen Regime . . . . .	76
5.25	Phasenkontrastaufnahmen einer Temperatur- und Konzentrationsblase um ein lasergeheiztes Goldkolloid in einer PS/Toluol-Lösung .	77
5.26	Radial gemittelte relative Intensitäten als Funktion des Abstands von der Heizquelle für verschiedene Oberflächentemperaturen . . . .	78
5.27	Darstellung der Fox-Gleichung für das System Polystyrol/Toluol . .	81

5.28	Das Viskositätsfeld als Funktion der Oberflächentemperatur sowie die relative Viskosität als Funktion der Molmasse . . . . .	82
5.29	Soret-Koeffizient als Funktion der Temperatur für das System Pullulan/Wasser . . . . .	84
5.30	Konzentrationsfeld in einem System aus Pullulan/Wasser sowie hypothetischen System mit negativer Steigung der Temperaturabhängigkeit von $S_T$ . . . . .	85
5.31	Farbkodierte Darstellung des Konzentrationsfeldes in Pullulan/Wasser sowie einem theoretischem System mit negativer Steigung der Temperaturabhängigkeit von $S_T$ . . . . .	86
5.32	Experimentelle Beobachtung und quantitative Bestimmung des Verschiebungsfeldes eines Polymernetzwerkes in hochmolekularen Polymerlösungen . . . . .	87
5.33	Verschiebung des Polymernetzwerkes für verschiedene Zeiten und Laserleistungen . . . . .	88
5.34	Deformation eines transienten Polymernetzwerkes (Skizze) . . . . .	89
5.35	Geheiztes Kolloid und von $R_1$ nach $R_2$ verschobenes Kolloid . . . . .	90





# Tabellenverzeichnis

A.1	Dichte, Wärmeleitfähigkeit, thermische Diffusivität und spezifische Wärmekapazität von Gold und Wasser bei 23 °C. . . . .	99
A.2	Messwerte für $\rho(T)$ von Milli-Q; gemessen mit <i>Anton Paar</i> DMA4100. Die Fehler für $\rho$ sind $1 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ . . . . .	100
A.3	Messwerte für $\eta(T)$ von Milli-Q; gemessen mit <i>Anton Paar</i> AMVn. Die Fehler für $\eta$ sind $1 \times 10^{-4} \text{ mPa s}$ . . . . .	101
A.4	Brechungsindizes $n(c)$ für PS(90 kg mol <sup>-1</sup> )/Toluol-Mischungen . . .	101
A.5	Brechungsindexinkremente $(\partial n/\partial T)_{p,c}$ für PS(90 kg mol <sup>-1</sup> )/Toluol-Mischungen . . . . .	102
A.6	Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der thermischen Diffusivität in PS(90 kg mol <sup>-1</sup> )/Toluol-Mischungen . . . . .	103
A.7	Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in PS(90 kg mol <sup>-1</sup> )/Toluol-Mischungen . . . . .	104
A.8	Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten in PS(90 kg mol <sup>-1</sup> )/Toluol-Mischungen . . . . .	105
A.9	Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten in PS(90 kg mol <sup>-1</sup> )/Toluol-Mischungen . . . . .	106



# Abkürzungsverzeichnis

Im Folgenden wird die in dieser Arbeit verwendete Nomenklatur dargestellt. Soweit es möglich war, wurden Symbole eindeutig verwendet; wenn dies in Einzelfällen aus Konventionsgründen nicht möglich war, wurde darauf geachtet, dass im Zusammenhang des Textes klar hervorgeht, welche Bedeutung der Autor meint.

$c$	Massenbruch oder Lichtgeschwindigkeit in einem Medium
$c^*$	Überlappmassenbruch
$c_0$	Gleichgewichtsmassenbruch
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$D$	kollektiver Diffusionskoeffizient
$D_F$	Dufour-Koeffizient
$D_T$	Thermodiffusionskoeffizient
$D_{th}$	Koeffizient der thermischen Diffusivität
$D_{tr}$	Tracerdiffusionskoeffizient
$d$	Dimension
$\mathbf{E}$	elektrisches Feld
$\mathbf{F}_{abs}$	Kraft auf ein Teilchen durch absorbierte Photonen
$\mathbf{F}_{grad}$	Kraft auf ein Teilchen durch den Gradienten im Lichtfeld
$\mathbf{F}_{sca}$	Kraft auf ein Teilchen durch isotrop gestreute Photonen
$I$	Intensität der Laserstrahlung
$\mathbf{J}_i$	Massenfluss der $i$ -ten Komponente
$\mathbf{J}_q$	Wärmefluss
$k$	Anzahl der MSD ( $\tau$ )-Datenpunkte für Anpassung
$L$	Schrittzahl in einer ungestückelten Trajektorie
$L'$	Anzahl der Stützstellen in einer ungestückelten Trajektorie
$l$	Länge eines „random walk“-Schritts
$l_c$	Charakteristische Längenskala des Temperaturverlaufs
$M_n$	Molmasse (Zahlmittel)
$M_w$	Molmasse (Gewichtsmittel)
$M_z$	Molmasse ( $z$ -Mittel)
$m$	Masse oder Schrittzahl einer gestückelten Trajektorie
MSD	„mean square displacement“, mittleres Verschiebungsquadrat
$N$	Gesamtzahl an Trajektorien oder Polymerisationsgrad
$n$	komplexer Brechungsindex oder

---

	Parameter der modifizierten Erlang-Verteilung und Anzahl der zu mittelnenden „random walks“
$P_{\text{abs}}$	absorbierte Leistung
$P_K$	Kapillardruck
PDI	Polydispersitätsindex
$R$	Radius eines Kolloids
$R_g$	Gyrationsradius
$R_K$	Kapitza-Widerstand
$r$	Abstand
$\mathbf{S}$	Poyntingvektor
$S_T$	Soret-Koeffizient
$s$	Schichtdicke der Küvette
$T$	absolute Temperatur
$T_0$	Referenztemperatur, i.a. Raumtemperatur
$T_g$	Glastemperatur
$w_L$	$1/e^2$ -Breite des Laserspots
$\alpha$	Polarisierbarkeitsvolumen
$\alpha'$	Polarisierbarkeit
$\gamma$	Reibungskoeffizient nach Stokes oder Exponent der Temperaturabhängigkeit von $S_T$
$\Delta r$	Verschiebung des Polymernetzwerkes
$\delta T$	Differenztemperatur zur Referenz $T_0$
$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$	komplexe Dielektrizitätsfunktion
$\varepsilon_0$	Vakuumdielektrizitätskonstante
$\eta$	Viskosität
$\vartheta$	dimensionslose Temperatur
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit
$\kappa_{\text{abs}} = \Im[n]$	Absorptionskoeffizient, Imaginärteil des Brechungsindex
$\lambda$	Wellenlänge des eingestrahlten Laserlichts oder Parameter der modifizierten Erlang-Verteilung
$\lambda_{\text{PR}}$	Wellenlänge der Plasmonenresonanz
$\mu$	chemisches Potential
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Entropieproduktion oder Oberflächenspannung
$\sigma_{\text{abs}}$	Wirkungsquerschnitt der Absorption
$\sigma_{\text{ext}}$	Wirkungsquerschnitt der Extinktion
$\sigma_{\text{geo}}$	geometrischer Querschnitt
$\sigma_{\text{sca}}$	Wirkungsquerschnitt der Streuung
$\varsigma$	Teilchenzahlkonzentration
$\tau$	Zeitabschnitt, Lag-Time

$\tau_D$	Brownsche oder auch Smoluchowski-Zeitskala
$\tau_{\text{FP}}$	Fokker-Planck-Zeitskala
$\tau_{\text{LM}}$	Zeitskala des Lösungsmittels
$\phi$	Volumenbruch
$\phi^*$	Überlappvolumenbruch
$\chi_{\text{DS}}$	elektrische Suszeptibilität im Drude-Sommerfeld-Modell



Das einzige Mittel gegen den Aberglauben ist die Wissenschaft.

---

*Henry Thomas Buckle*

# 1 Kurzdarstellung

Wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses lasergeheizter Goldnanopartikel auf die lokale Zusammensetzung in binären Polymermischungen mittels Lichtmikroskopie. Einer einführenden Analyse der Temperaturfelder nanoskopischer Heizquellen in realistischen Geometrien unter Berücksichtigung der Randbedingungen folgt die detaillierte Analyse der Verteilungsfunktion des mittleren Verschiebungsquadrates eines „random walks“ zu einer festen Zeit.

Anschließend wird die Ausbildung eines Konzentrationskäfigs um geheizte Kolloide beschrieben. Ursache dieses Effektes ist die als Thermodiffusion bezeichnete Kopplung des Konzentrationsfeldes in multikomponentigen Systemen an einen Temperaturgradienten; dieser wurde durch die laserinduzierten Anregungen von Plasmonen in den Goldkolloiden erzeugt. Die Abreicherung des Polymers in der Nähe der Heizquelle wurde sowohl experimentell gezeigt als auch im Detail für das System Polystyrol/Toluol und Pullulan/Wasser numerisch analysiert. Die zur Modellierung benötigten Transportkoeffizienten wurden, soweit sie nicht der Literatur entnommen werden konnten, mittels der Beugung an transienten holographischen Gittern bestimmt.

In Polymerlösungen mit hohem Kontrast der Glastemperaturen der beiden Mischungspartner führt neben dem rein thermischen Effekt auch die Thermodiffusion des Polymers zu einer signifikanten Reduzierung der Viskosität, die unmittelbar die lokale Dynamik der geheizten Teilchen beeinflusst.

Darüber hinaus wurden Messungen zur Dynamik von verschlauften Polymernetzwerken durchgeführt. Dabei dienten Goldkolloide mit Abmessungen oberhalb typischer Verschlaufungslängen als Indikator für die Bewegung des Polymernetzwerkes. Auch hier konnten theoretische Berechnungen mit den experimentellen Beobachtungen in Einklang gebracht werden.





Der Wissenschaftler findet seine Belohnung in dem, was Poincaré die Freude am Verstehen nennt, nicht in den Anwendungsmöglichkeiten seiner Erfindung.

---

*Albert Einstein*

## 2 Einleitung

Die Untersuchung der vor über 150 Jahren entdeckten Thermodiffusion ist auch heute noch ein viel diskutiertes Thema. Dabei handelt es sich um einen Massenfluss in multikomponentigen Systemen, der seinen Ursprung in einem Temperaturgradienten hat und nach den Entdeckern auch als Ludwig-Soret-Effekt bezeichnet wird [1, 2]. Für diesen Effekt gibt es bis heute keine vollständige, mikroskopische Theorie. Daher ist es immer noch Ziel der aktuellen Forschung, die theoretischen Grundlagen besser zu verstehen. Darüber hinaus wird aber auch der weitreichenden Einfluss der Thermodiffusion, zum Beispiel in der präbiotischen Evolution, der DNA-Replikation und dem Ursprung des Lebens in der Literatur behandelt [3, 4]. In der Geologie hat der Soret-Effekt zum einen Aufmerksamkeit erlangt, weil Silikate, aus denen 90 % der Erdkruste bestehen, eine starke Isotopentrennung durch Thermodiffusion zeigen [5]; zum anderen ist die Konvektion von Magma im Erdmantel mit starken Temperaturgradienten verbunden, die wiederum die Strukturbildung beeinflusst [6]. Weiterhin sind Anwendungsbereiche wie die Erforschung von Erdöllagerstätten [7], die Fraktionierung polydisperser Polymere und multikomponenter Polymermischungen durch „Thermische Feld-Fluss-Fraktionierung“ [8] und die kommerzielle Bereitstellung von Geräten für Untersuchungen in der Biochemie wie zum Beispiel Proteinfaltungen [9] entstanden.

Richard Feynmans Rede „There’s Plenty of Room at the Bottom“ 1959 über die neuen physikalischen Möglichkeiten im Bereich der Miniaturisierung gilt als der Anfangspunkt der Nanotechnologie, obwohl dieser Begriff selbst erst 1974 von Norio Taniguchi formuliert wurde [10]. In der Zwischenzeit hat sich eine vielfältige Grundlagen- und Anwendungsforschung für kolloidale Systeme etabliert: von Dynamik auf der Nanometerskala und Mikrorheologie [11], über gezielte Beeinflussung organischer Materialien in der Medizin (vor allem der Krebstherapie) [12, 13], optische Abbildungsmechanismen [14–16] und Sensorik und Bildgebung [17]. Dabei sind Metall-Kolloide aufgrund ihres Absorptions- und Streuverhaltens, das über die Mie-Theorie beschrieben werden kann, besonders interessant. Die besondere spektrale Verteilung von Streu- und Durchlicht wurde bereits bei den Römern genutzt:

so erscheint der Lycurgus-Pokal in Transmission rot, in Absorption bzw. Reflexion aber grün [18].

In dieser Arbeit werden Goldkolloide aufgrund ihres hohen Absorptionsquerschnittes im optischen Bereich als stark lokalisierte Heizquellen verwendet. Diese werden in binäre Polymerlösungen eingebracht und die entstehenden Strukturen in einem Lichtmikroskop untersucht. Von theoretischer Seite aus erfolgt der Zugang über die Nichtgleichgewichtsthermodynamik, die die Kopplung der Massenflüsse an thermodynamische Kräfte beschreibt. Die theoretischen Grundlagen bezüglich des Absorptions- und Streuverhaltens metallischer Kolloide und der Thermodiffusion werden im folgenden Kapitel 3 gelegt. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den experimentellen Details: es werden der Aufbau, der zur Messung der Transportkoeffizienten dient und das Mikroskop sowie verschiedene Abbildungsmethoden beschrieben. Außerdem werden die verwendeten Proben und ihre Präparation vorgestellt. Kapitel 5 beinhaltet die Ergebnisse der Arbeit. Dieser Abschnitt ist unterteilt in die Beschreibung von Temperaturfeldern in realistischen Geometrien (Kapitel 5.1) und statistischen Untersuchungen zur Bestimmung von Diffusionskonstanten aus Einzelteilchenverfolgungsexperimenten (Kapitel 5.2 und 5.3). Der Hauptteil der Arbeit, die Strukturbildung in binären Polymerlösungen um isolierte, geheizte Goldkolloide sowie das photothermisch induzierte Deformationsfeld in Polymernetzwerken ist Bestandteil der Kapitel 5.4 und 5.5. Als Abschluss der Arbeit befinden sich in Kapitel 6 eine Zusammenfassung und Ausblick. Im Anhang sind neben den tabellarisch aufgeführten Messwerten auch der Quellcode zu den selbst entwickelten Programmen dargestellt.

Die moderne Physik ist für die Physiker viel zu schwer.

---

*David Hilbert*

## 3 Grundlagen

Im Folgenden wird die dieser Arbeit zugrunde liegende Nichtgleichgewichtsthermodynamik diskutiert. Insbesondere die theoretischen Grundlagen der Thermodiffusion sowie Charakteristika der Fickschen Diffusion sind Inhalt des ersten Teils. Anschließend erfolgt eine Einführung in die Temperaturfelder geheizter Kolloide sowie kurze Erläuterungen zur Polymerphysik.

### 3.1 Thermodiffusion

Seit den ersten Beschreibungen der Thermodiffusion durch Ludwig 1856 [2] und Soret 1879 [19] und 1881 [20] wurden viele System hinsichtlich ihrer thermophoretischen Eigenschaften untersucht; von einfachen Flüssigkeiten [21–25] über Polymerlösungen und -mischungen [26–32] und kolloidale Systeme [33–35] bis zur Anwendung an biologischen Systemen [3, 36]. Trotzdem ist es bisher nicht gelungen, ein vollständiges, mikroskopisches Bild zu entwickeln.

Unabhängig davon kann eine phänomenologische Beschreibung von Transportprozessen in multikomponenten Systemen über die Nichtgleichgewichtsthermodynamik erfolgen. Dies wird im Folgenden kurz dargestellt, wobei für eine detaillierte Beschreibung auf die Monographie von de Groot und Mazur [37] sowie die Arbeit von Hartung [38] verwiesen wird, denen die Herleitung entliehen ist.

Man geht von einer Proportionalität zwischen generalisierten Flüssen  $\mathbf{J}_k$  und den treibenden thermodynamischen Kräften  $\mathbf{X}_i$  aus. Die Kopplungskoeffizienten werden durch die Matrix  $\underline{\underline{L}}$  ausgedrückt. Damit lässt sich schreiben:

$$\mathbf{J}_k = \underline{\underline{L}} \mathbf{X}_i. \quad (3.1.1)$$

Diese Gleichung beschreibt, dass allgemein jeder Fluss durch jede Kraft hervorgerufen werden kann. Die Annahme einer linearen Beziehung setzt voraus, dass sich ein System immer in der Nähe des Gleichgewichts befindet. Durch eine geeignete Wahl

der Flüsse  $\mathbf{J}$  und der Kräfte  $\mathbf{X}$  kann die Matrix  $\underline{\underline{L}}$  symmetrisch gemacht werden, wie Onsager gezeigt hat [39, 40]:

$$L_{ik} = L_{ki}. \quad (3.1.2)$$

Betrachtet man die Entropieproduktion  $\sigma := dS/dt$ , so folgt aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik  $dS \geq \delta Q/T$ , dass  $\sigma$  positiv semidefinit ist. Damit lassen sich für die Koeffizienten  $L_{ik}$  folgende Ungleichungen aufstellen [38]:

$$L_{ii} > 0 \quad (3.1.3)$$

$$L_{ii}L_{kk} - L_{ik}^2 \geq 0. \quad (3.1.4)$$

Entsprechend dem Prinzip von Le Chatelier versucht ein System immer, einem äußeren Zwang auszuweichen; dies wird durch die positiven Vorzeichen der Diagonalelemente ausgedrückt [41].

Für ein System aus  $N$  Komponenten lassen sich dann die Massen- und Wärmeflüsse wie folgt formulieren [38]:

$$\mathbf{J}'_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{n=1}^{N-1} L_{qn} \frac{\{\nabla(\mu_n - \mu_N)\}_T - \mathbf{F}_n + \mathbf{F}_N}{T} \quad (3.1.5)$$

$$\mathbf{J}_i = -L_{iq} \frac{\nabla T}{T^2} - \sum_{n=1}^{N-1} L_{in} \frac{\{\nabla(\mu_n - \mu_N)\}_T - \mathbf{F}_n + \mathbf{F}_N}{T}. \quad (3.1.6)$$

Dabei sind  $i = 1 \dots N-1$ ,  $T$  die absolute Temperatur und  $\mu$  das chemische Potential der entsprechenden Komponente.  $\mathbf{F}_n$  und  $\mathbf{F}_N$  beschreiben äußere Kräfte, die auf die Komponenten  $n$  bzw.  $N$  einwirken.  $\mathbf{J}'_q$  ist der reduzierte Wärmefluss ohne durch Massenstrom transportierte Enthalpie,  $\mathbf{J}_i$  beschreibt den Massenfluss der  $i$ -ten Komponente. Mit diesen Gleichungen lässt sich die Thermodiffusion bereits beschreiben, denn unter Thermodiffusion versteht man einen Massenstrom in multikomponenten Systemen, der aufgrund eines Temperaturgradienten einsetzt.

Im Falle eines binären Systems ( $\mathbf{J}_1 = \mathbf{J}$ ) im mechanischen Gleichgewicht und in Abwesenheit äußerer Kräfte folgt damit

$$\mathbf{J}'_q = -L_{qq} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{q1} \frac{(\nabla \mu_1)_{p,T}}{c_2 T} \quad (3.1.7)$$

$$\mathbf{J} = -L_{1q} \frac{\nabla T}{T^2} - L_{11} \frac{(\nabla \mu_1)_{p,T}}{c_2 T}. \quad (3.1.8)$$

Mit den entsprechenden Definitionen der Koeffizienten erhält man damit für den reduzierten Wärmefluss  $\mathbf{J}'_q$  und den Massenfluss  $\mathbf{J}$  in binären Mischungen folgende Ausdrücke [37, 38]:

$$\mathbf{J}'_q = -\kappa_0 \nabla T - \rho c (\partial \mu / \partial c)_{p,T} T D_F \nabla c \quad (3.1.9)$$

$$\mathbf{J} = -\rho D \nabla c - \rho c (1 - c) D_T \nabla T. \quad (3.1.10)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit der Mischung im Gleichgewichtszustand  $\kappa_0$ , der Dichte  $\rho$ , dem Massenbruch der ersten Komponente  $c$ , dem Dufourkoeffizienten  $D_F$ , dem Diffusionskoeffizienten  $D$  und dem Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$ . Aufgrund der Reziprozitätsbedingung muss  $D_F \equiv D_T$  sein. Der Dufoureffekt spielt in Flüssigkeiten praktisch keine Rolle und wird daher im Allgemeinen vernachlässigt, während er in gasförmigen Mischungen an Bedeutung gewinnt [37, 42]. Der Faktor  $c(1 - c)$  in Gleichung (3.1.10) stellt sicher, dass der Massenstrom aufgrund eines Temperaturgradienten in unären Systemen verschwindet und erweist sich insbesondere bei der Beschreibung von Experimenten als praktisch [43].

Für die Analyse zeitabhängiger Phänomene sind die Gleichungen (3.1.10) sowie (3.1.9) nicht geeignet. In diesem Fall muss auf die Wärmeleitungsgleichung sowie die erweiterte Diffusionsgleichung zurückgegriffen werden, die man durch Kombination mit den Kontinuitätsgleichungen für die Masse sowie die Wärme gewinnt [38]:

$$\rho c_p \frac{\partial}{\partial t} T = \nabla[\kappa \nabla T] + \dot{Q} \quad (3.1.11)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c = \nabla[D \nabla c + c(1 - c)D_T \nabla T]. \quad (3.1.12)$$

Dabei sind  $c_p$  die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck und  $\dot{Q}$  der sogenannte Quellterm.

Im stationären Fall verschwindet der Massenstrom (3.1.10) und man kann den Soret-Koeffizienten  $S_T = D_T/D$  über

$$\nabla c = -c(1 - c)S_T \nabla T \quad (3.1.13)$$

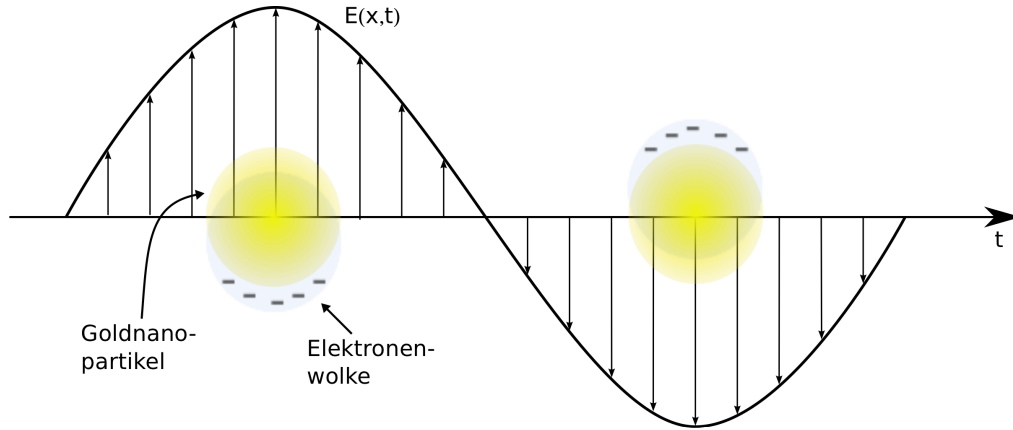
definieren. Er ist ein Maß dafür, welche Konzentrationsverschiebung bei einem bestimmten Temperaturgradienten hervorgerufen werden kann. Die Werte für  $S_T$  variieren zwischen  $10^{-3} \text{ K}^{-1}$  für kleine Moleküle [21–23, 33, 44], über einige Hundertstel  $\text{K}^{-1}$  für Polysaccharide [45] bis zu einigen  $10 \text{ K}^{-1}$  in kritischen Polymermischungen [27].

## 3.2 Thermooptische Eigenschaften metallischer Nanopartikel

Bevor das eigentliche Temperaturfeld der geheizten Kolloide erörtert wird, erfolgt eine Einführung in die Beschreibung der Absorption von Licht durch Goldkolloide.

### 3.2.1 Absorption von Licht durch Goldkolloide

Der Grund für die Temperaturerhöhung von Kolloiden, die mit Laserlicht bestrahlt werden, ist in der Anregung von Plasmonen zu suchen. Dabei handelt es sich um



**Abbildung 3.1:** Skizze der Plasmonenanregungen

kollektive Schwingungsanregungen des freien Elektronengases, wie in Abbildung 3.1 skizziert. Diese sind für die Absorption der Laserstrahlung und über die Zerfälle der Anregungen für die Erwärmung des Kolloids verantwortlich. Eine Plasmonenanregung kann über zwei Kanäle zerfallen: zum einen strahlend durch Aussendung eines Photons, zum anderen durch nicht-strahlende Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Diese nicht-strahlenden Übergänge werden direkt in Wärme umgesetzt. Eine theoretische Beschreibung der Plasmonen erfolgt über das Modell eines gedämpften harmonischen Oszillators mit periodischer äußerer Anregung [46]:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \Gamma_0 \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}. \quad (3.2.1)$$

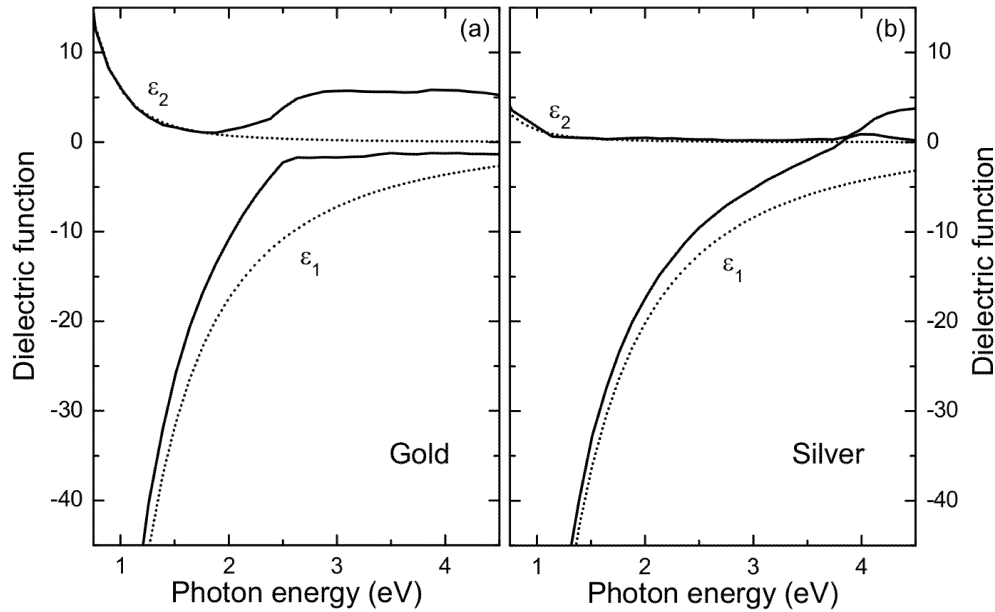
Dabei ist  $m_e$  die Elektronenmasse,  $\Gamma_0$  beschreibt die Dämpfung durch Streuung der Elektronen,  $e$  ist die Elementarladung und  $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  das von außen eingestrahlte elektrische Feld der Frequenz  $\omega = 2\pi c/\lambda$ . Die Annahme eines *freien* Elektronengases erklärt das Wegfallen eines in  $\mathbf{r}$  linearen Terms, da es keine Rückstellkräfte gibt. Die Lösung dieser Differentialgleichung erlaubt die Berechnung der dielektrischen Funktion im Rahmen des Drude-Sommerfeld-Modells  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = 1 + \chi_{DS}(\omega)$ . Als Lösung für die elektrische Suszeptibilität  $\chi_{DS}$  erhält man [46, 47]:

$$\chi_{DS} = -\frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_0^2} + i \frac{\omega_p^2 \Gamma_0}{\omega(\omega^2 + \Gamma_0^2)} \quad (3.2.2)$$

mit der Plasmonenresonanzfrequenz  $\omega_p^2 = n_f e^2 / (\varepsilon_0 m_e)$ , die die longitudinalen Plasmanmoden beschreibt<sup>1</sup>, mit der Dichte der freien Elektronen  $n_f$  und der Vakuumdielektrizitätskonstanten  $\varepsilon_0$ . Diese theoretische Modellierung kommt der Realität

---

<sup>1</sup>Da keine Scherkräfte in diesem Modell vorkommen, sind transversale Plasmanmoden nicht möglich.



**Abbildung 3.2:** Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon(\omega)$  von Gold (links) und zum Vergleich Silber (rechts). Die durchgezogenen Linien zeigen die experimentellen Ergebnisse, denen mit den gepunkteten Linien die theoretischen Ergebnisse des Drude-Sommerfeld-Modells gegenüberstehen. Abbildung aus [48].

bereits sehr nah, wie aus Abbildung 3.2 zu erkennen ist. Abweichungen, die insbesondere für den Imaginärteil ab 2 eV auftreten, sind durch Interbandübergänge zu erklären, die in das obige Modell nicht mit einbezogen wurden [48].

Die durch Plasmonen absorbierte und in Wärme umgewandelte Laserleistung  $P_{\text{abs}}$  muss über den Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{\text{abs}}$  berechnet werden. Da der Radius der Kolloide  $R$  nicht sehr viel kleiner ist als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes  $\lambda$  ist, kann nicht die einfachere Rayleigh-Theorie verwendet werden. Stattdessen müssen Streuphänomene im Rahmen der Mie-Theorie behandelt werden. Hier soll nur ein kurzer Abriss erfolgen, da eine vollständige Behandlung den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde; sie ist aber zum Beispiel bei van de Hulst [49] zu finden. Das prinzipielle Vorgehen Mies war die Berechnung der externen und internen Felder von sphärischen Teilchen gleicher Radien, die mit elektromagnetischen Wellen bestrahlt werden und in einem Medium mit reellem Brechungsindex dispergiert sind [50]. Es werden die Maxwell-Gleichungen in sphärischen Koordinaten gelöst, indem die Felder in Multipole entwickelt werden. Man erhält dann für

den Extinktionsquerschnitt  $\sigma_{\text{ext}}$  und den Streuquerschnitt  $\sigma_{\text{sca}}$  folgende Ausdrücke

$$\sigma_{\text{ext}} = \pi R^2 \frac{2\pi}{|\mathbf{k}^2|} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) \Re[a_L + b_L] \quad (3.2.3)$$

$$\sigma_{\text{sca}} = \pi R^2 \frac{2\pi}{|\mathbf{k}^2|} \sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) \{|a_L|^2 + |b_L|^2\} \quad (3.2.4)$$

Dabei sind

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx)\Psi'_L(x) - \Psi'_L(mx)\Psi_L(x)}{m\Psi_L(mx)\xi'_L(x) - \Psi'_L(mx)\xi_L(x)} \quad (3.2.5)$$

$$b_L = \frac{\Psi_L(mx)\Psi'_L(x) - m\Psi'_L(mx)\Psi_L(x)}{\Psi_L(mx)\xi'_L(x) - m\Psi'_L(mx)\xi_L(x)} \quad (3.2.6)$$

$$m = n/n_m \quad (3.2.7)$$

$$x = |\mathbf{k}|R \quad (3.2.8)$$

mit dem Wellenvektor der einfallenden Strahlung  $\mathbf{k}$ , den Riccati-Bessel-Funktionen  $\Psi_L$  und  $\xi_L$ , dem komplexen Brechungsindex des Teilchens  $n$  und dem reellen Brechungsindex des umgebenden Mediums  $n_m$  sowie dem Größenparameter  $x$ . Die Striche kennzeichnen die Ableitung nach dem Argument der Funktion. Die Riccati-Bessel-Funktionen können über die sphärischen Bessel-Funktionen ausgedrückt werden:

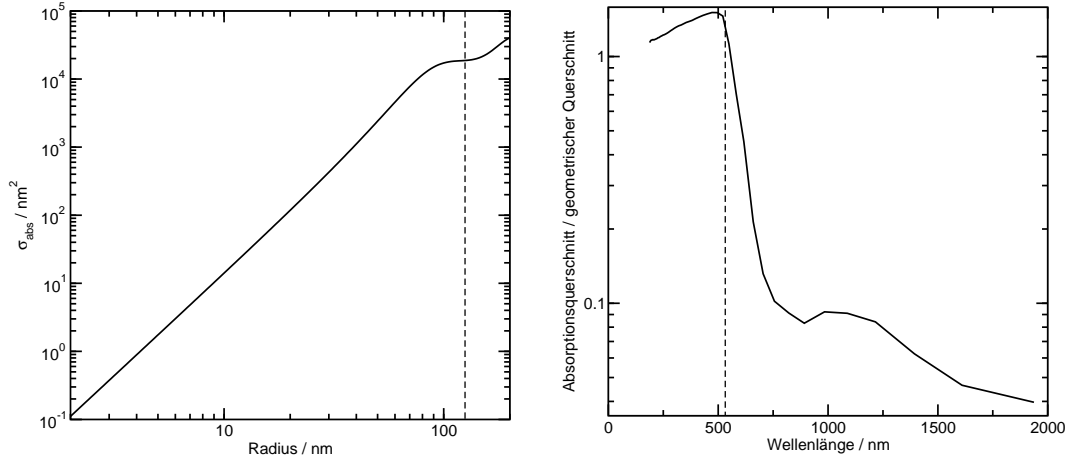
$$\Psi(x) = x\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{n+1/2}(x) \quad (3.2.9)$$

$$\xi(x) = xh_1^{(1)} = x\left(\sqrt{\frac{\pi}{2x}}J_{n+1/2}(x) + i\sqrt{\frac{\pi}{2x}}Y_{n+1/2}(x)\right) \quad (3.2.10)$$

mit den sphärischen Bessel-Funktionen 1. Art  $n$ -ter Ordnung  $J_n(x)$ , den sphärischen Bessel-Funktionen 2. Art  $n$ -ter Ordnung  $Y_n(x)$  sowie der Hankel-Funktion  $h_n^{(1)}$  1. Art  $n$ -ter Ordnung, die sich als Linearkombination der sphärischen Bessel-Funktionen darstellen lässt:  $h_n^{(1)}(x) = J_n(x) + iY_n(x)$ .

Der Absorptionsquerschnitt berechnet sich dann durch Differenzbildung  $\sigma_{\text{abs}} = \sigma_{\text{ext}} - \sigma_{\text{sca}}$ . Die zur Berechnung der Mie-Koeffizienten benötigten komplexen Brechungsindizes müssen der Literatur entnommen werden, zum Beispiel von Johnson und Christy [51]. Dazu ist anzumerken, dass a priori nicht festzustellen ist, ob die Werte für den komplexen Brechungsindex aus dem Volumen für ein kolloidales Teilchen herangezogen werden dürfen. Auch die Annahme Mies, harte Kugeln als Modell für die Kolloide heranzuziehen, ist insbesondere bei kleinen Teilchen vorsichtig zu betrachten [52]. Eine Abhilfe wäre zum Beispiel, die Verteilungsfunktion der Elektronen analog zum Aufweichen der Fermi-Kante bei endlichen Temperaturen im Festkörper zu betrachten. Sönnichsen [53] konnte in seiner Dissertation





(a) Abhängigkeit des Absorptionsquerschnittes vom Teilchenradius bei einer eingestrahlten Wellenlänge von  $\lambda = 532$  nm.

(b) Abhängigkeit des Absorptionsquerschnittes von der eingestrahlten Wellenlänge bei einem Teilchenradius von  $R = 125$  nm.

**Abbildung 3.3:** Absorptionsquerschnitt als Funktion des Radius und der Wellenlänge; die gestrichelten Linien markieren den Radius eines Kolloids bzw. die Laserwellenlänge.

aber zeigen, dass Messungen des Streuquerschnittes sehr gut mit der Mie-Theorie modelliert werden können und nicht nur die Position der maximalen Absorption, sondern auch die Breite der Absorptionslinie für verschiedene Teilchenradien sehr gut wiedergegeben werden. Der Zusammenhang zwischen dem Teilchendurchmesser und der Position der Plasmonenresonanz kann im Bereich  $35 \text{ nm} < d < 100 \text{ nm}$  durch  $d = \ln((\lambda_{\text{PR}} - \lambda_0)/L_1)/L_2$  mit absoluten Fehler von 3% beschrieben werden. Dabei sind  $\lambda_{\text{PR}}$  die Wellenlänge der Plasmonenresonanz und  $\lambda_0 = 512 \text{ nm}$ ,  $L_1 = 6.53 \text{ nm}$  und  $L_2 = 0.0216 \text{ nm}^{-1}$  numerische Parameter [54]<sup>2</sup>.

Abbildung 3.3(a) zeigt den berechneten Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit vom Teilchenradius. Man erkennt deutlich die Zunahme mit steigendem Radius  $R$  und die auch im Grenzfall kleiner Teilchen ( $R \ll \lambda$  bzw.  $x \ll 1$ ) quasistatische Abhängigkeit von  $R^3$ , die sich aus der Rayleigh-Theorie ergibt. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Radius der verwendeten Kolloide. Es zeigt sich, dass diese bereits den Bereich der quasistatischen Näherung verlassen haben und daher nicht mehr im Rahmen der Rayleigh-Theorie behandelt werden können.

Abbildung 3.3(b) zeigt das Verhältnis des Absorptionsquerschnittes zum geometrischen Querschnitt  $\sigma_{\text{geo}}$ . Für Teilchen mit dem Radius von etwa 125 nm ist der Absorptions- und Streuquerschnitt ungefähr gleich groß und entspricht etwa dem

<sup>2</sup>In der Referenz [54] sind die Werte  $\lambda_0$ ,  $L_1$  und  $L_2$  ohne Einheiten angegeben. Dies macht physikalisch keinen Sinn. Daher wurden die Werte für  $d(\lambda)$  selbst nochmals an die in Referenz [54] angegebenen Daten angepasst. Die Übereinstimmung der numerischen Werte ist eindeutig.

geometrischen Querschnitt  $\pi R^2$ . Dieser Wert von  $\pi R^2 = 4.91 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$  wird in dieser Arbeit immer als Wert für  $\sigma_{\text{abs}}$  benutzt.

Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass neben der Teilchengröße auch das umgebende Medium Einfluss auf die Plasmonenresonanz hat. So fällt die Position der maximalen Absorption mit steigendem Brechungsindex der Matrix zu kleineren Energien.

### 3.2.2 Das Temperaturfeld isolierter Kolloide

Geheizte Goldkolloide sind für diese Arbeit der Ursprung der Temperaturgradienten. Im Folgenden wird daher das Temperaturfeld um ein solches Teilchen erläutert.

Das Temperaturfeld  $T(r)$  um ein geheiztes Kolloid in einem unendlich ausge dehnten Medium lässt sich leicht aus der Wärmeleitungsgleichung (3.1.11) herleiten. Dabei entspricht der Quellterm  $\dot{Q}$  der absorbierten Laserleistung  $P_{\text{abs}}$ . Unter der Annahme einer räumlich konstanten Wärmeleitfähigkeit ist die zu integrierende Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, t) = D_{\text{th}} \nabla^2 T(r, t) + \frac{P_{\text{abs}}}{\rho c_p} \quad (3.2.11)$$

mit der thermischen Diffusivität  $D_{\text{th}} = \kappa_0 / \rho c_p$ , die ein Maß für die Geschwindigkeit des Wärmetransport ist.

Die Zeitskala für die Wärmeausbreitung innerhalb des Kolloids ist aufgrund hohen thermischen Diffusivität von Gold im Vergleich zu Wasser oder Polymerlösungen bedeutend schneller. So ist nach [55]  $D_{\text{th}}^{\text{Au}} = 1.27 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  und  $D_{\text{th}}^{\text{H}_2\text{O}} = 1.43 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ . Berücksichtigt man, dass die thermische Diffusivität von Gold etwa 1000 mal größer ist als die von Wasser, kann man davon ausgehen, dass innerhalb des Goldkolloids die Temperaturverteilung auf der Zeitskala der in dieser Arbeit vorkommenden Untersuchungen instantan homogen ist.

Die Temperaturverteilung im umgebenden Medium dagegen ergibt sich als Lösung von Gleichung (3.2.11) mit der Anfangsbedingung  $T(R, t) = T(r = R) \Theta(t)$  und der Randbedingung  $T(r \rightarrow \infty, t) = T_0$  zu [56]

$$T(r, t) = T_0 + \frac{P_{\text{abs}}}{4\pi\kappa} \frac{1}{r} \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{4D_{\text{th}}t}}\right) \quad (3.2.12)$$

mit der konjugierten Gaußschen Fehlerfunktion  $\operatorname{erfc}(z) = 2\pi^{-0.5} \int_z^\infty \exp(-\tau^2) d\tau$ . Streng genommen müsste berücksichtigt werden, dass zwischen der Kolloidoberfläche und der Flüssigkeit ein Wärmeflusswiderstand vorhanden ist, der eine Diskontinuität der Temperaturfunktion zur Folge hat. Dieser Effekt ist analog zum Leistungsverlust in elektrischen Schaltkreisen, bei denen die Impedanz nicht angepasst wurde. Dieser Widerstand wird nach seinem Entdecker als Kapitza-Widerstand  $R_K$  bezeichnet und ergibt sich aus der Definition über den Wärmefluss durch

eine Oberfläche [57]:

$$\mathbf{J}_q \mathbf{n}_{12} = \frac{1}{R_K} (T^{(1)} - T^{(2)}) \quad (3.2.13)$$

mit der Temperatur  $T^{(1)}$  innerhalb des Kolloids und  $T^{(2)}$  außerhalb. Für ein in Wasser suspensiertes Teilchen lässt sich der Quotient aus  $T^{(1)} - T^{(2)}$  und der Oberflächenerwärmung  $T(R) - T_0$  zu

$$\frac{T^{(1)} - T^{(2)}}{T(R) - T_0} = \frac{\kappa R_K}{R} \approx 0.05 \quad (3.2.14)$$

abschätzen, wenn für den Kapitza-Widerstand der Wert  $R_K \approx 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$  zu Grunde gelegt wird, den Plech et al. aus Röntgenstreuungsmessungen ermitteln konnten [58]. Da der Einfluss auf die Temperaturverteilung im unteren Prozentbereich liegt, der Effekt auch nur für die Temperaturverteilung innerhalb des Kolloids sowie exakt an der Oberfläche eine Rolle spielen kann und insbesondere darüber hinaus Baffou und Rigneault zeigen konnten, dass das stationäre Temperaturprofil außerhalb des Kolloids nur für gepulste Anregungen von der Oberflächenleitfähigkeit abhängig ist [59, 60], werden eventuelle Abweichung aufgrund des Kapitza-Effektes im Folgenden vernachlässigt.

Abbildung 3.4 zeigt die zeitlichen und räumlichen Entwicklungen des Temperaturfeldes. An der Teilchenoberfläche selbst sind bereits nach  $t_c \approx 250 \text{ ns}$  63 % der stationären Temperaturerhöhung erreicht. Da  $t_c$  deutlich kürzer ist als die typischen Zeitskalen, in denen die Untersuchungen dieser Arbeiten stattfinden, kann das Temperaturfeld praktisch als instantan vorhanden und damit nach dem Einschalten des Lasers zur Zeit  $t = 0$  als zeitunabhängig behandelt werden:

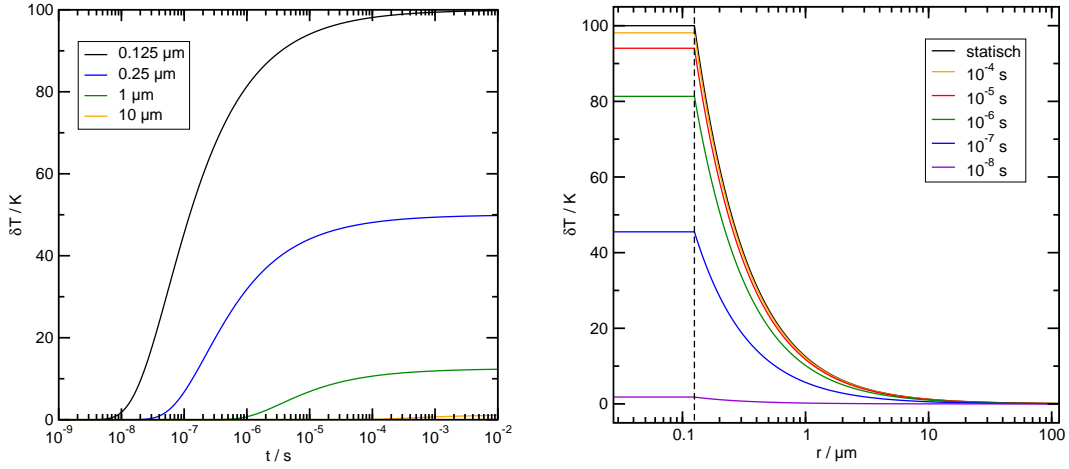
$$T(r, t) = T_0 + \frac{P_{\text{abs}}}{4\pi\kappa} \frac{1}{r} \Theta(t) = T_0 + (T(R) - T_0) \frac{R}{r} \quad (3.2.15)$$

mit der Oberflächentemperatur  $T(r = R) = T(R)$ .

## 3.3 Diffusion von Tracerteilchen

### 3.3.1 Allgemeine Grundlagen

Von dem kollektiven Diffusionskoeffizienten  $D$ , der die Interdiffusion zweier Komponenten beschreibt, muss in dieser Arbeit der Diffusionskoeffizient  $D_{\text{tr}}$  abgegrenzt werden. Letzterer beschreibt die Tracerdiffusion eines einzelnen Kolloids in einem Lösungsmittel (zum Beispiel Wasser oder auch Polymerlösungen). Der Grund für diese Bewegung eines einzelnen Kolloids ist dessen thermische Energie. Die erste Beobachtung dieser ungerichteten Bewegung erfolgte 1784 durch Jan Ingenhousz, der die Molekularbewegung von Holzkohlestäubchen auf Alkohol beschrieb [61]. Auch



(a) Die zeitliche Entwicklung der Temperaturzunahme für verschiedene Abstände vom Kolloid:  $r_1 = R = 125 \text{ nm}$  (schwarz),  $r_2 = 2R = 250 \text{ nm}$  (blau),  $r_3 = 1 \mu m$  (grün) und  $r_4 = 10 \mu m$  (orange).

(b) Die räumliche Entwicklung der Temperaturzunahme zu verschiedenen Zeiten:  $t_1 = 10^{-8} \text{ s}$  (violett),  $t_2 = 10^{-7} \text{ s}$  (blau),  $t_3 = 10^{-6} \text{ s}$  (grün),  $t_4 = 10^{-5} \text{ s}$  (rot),  $t_5 = 10^{-4} \text{ s}$  (orange) sowie das stationäre Temperaturfeld (schwarz). Die gestrichelte Linie zeigt den Kolloidradius an.

**Abbildung 3.4:** Die zeitliche und räumliche Entwicklung der Temperaturdifferenz  $\delta T = T(R) - T_0$  um ein geheiztes Kolloid mit dem Radius  $125 \text{ nm}$  suspendiert in Wasser. Die Heizleistung wurde so gewählt, dass die Zunahme der Oberflächentemperatur im stationären Fall gerade  $100 \text{ K}$  beträgt.

Bywater konnte 1819 zeigen, dass inorganische Teilchen Bewegungen ausführen [62]. 1827 publizierte der Botaniker Robert Brown seine Beobachtungen der Bewegung von Pollen in Wasser [63], wohl in Unwissenheit der Arbeiten von Ingenhousz und Bywater. Theoretische Modelle mit mathematisch-physikalischen Grundlagen konnten aber erst etwa 80 Jahre später von Albert Einstein und Marian Smoluchowski in den Jahren 1905 bzw. 1906 geliefert werden [64, 65].

Ein entscheidendes Charakteristikum ist offensichtlich die Zufälligkeit in der Richtung der Bewegung. Bewegt sich ein mikroskopisches Teilchen innerhalb einer bestimmten Zeit um  $\Delta x$ , so wird man diesen Abstand experimentell bereits als Mittelung über viele Einzelschritte wahrnehmen, denn ein Kolloid stößt ungefähr  $10^{14}$  mal pro Sekunde mit Lösungsmittelmolekülen. Als Folge davon wird auch bei konstanter treibender Kraft die Schrittweitenverteilung einer Gauß-Verteilung folgen (Grenzwertsatz) [11, 66]:

$$P(\Delta x) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{\Delta x^2}{2\sigma^2}}. \quad (3.3.1)$$

Eine mathematische Beschreibung der Bewegung vieler Teilchen erfolgt wiederum

über die Diffusionsgleichung, die sich aus dem 1. Fickschen Gesetz und der Kontinuitätsgleichung herleiten lässt [66]:

$$\frac{\partial}{\partial t}c - \nabla(D_{\text{tr}}\nabla c) = 0. \quad (3.3.2)$$

Dabei ist  $c$  der Massenbruch, die als Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Sinne einer Fokker-Planck-Gleichung interpretiert werden muss und  $D_{\text{tr}}$  der Tracerdiffusionskoeffizient.

Ein diffundierendes Teilchen bewegt sich im Sinne einer Zufallsbewegung, eines „random walks“. Dabei sind die Schritte sowohl in Schrittweite als auch in Richtung nicht korreliert; das Teilchen hat also keine Erinnerung. Insbesondere ist diese Zufallsbewegung selbstähnlich mit einer fraktalen Dimension 2. In einer vereinfachten, eindimensionalen Bewegung kann das Kolloid also bei jedem Schritt mit einer Wahrscheinlichkeit von 0.5 nach links oder rechts springen. Der Erwartungswert des Ortsoperators ist in diesem Fall für eine ausreichend große Anzahl an Schritten Null, die mittlere quadratische Verschiebung dagegen  $\text{MSD} = \langle (\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(\tau))^2 \rangle$  wächst proportional zur Anzahl der Schritte, das heißt der Zeit. Damit erhält man folgenden Zusammenhang [37, 56]:

$$\text{MSD}(\tau) = \langle (\mathbf{r}(0) - \mathbf{r}(\tau))^2 \rangle = 2dD_{\text{tr}}\tau \quad (3.3.3)$$

mit der Dimension des Problems  $d$ , die in dieser Arbeit immer 2 ist. Diese Relation sagt aus, dass das mittlere Verschiebungsquadrat linear in der Zeit wächst; während das Teilchen also im Mittel an seinem Ursprungsort bleibt, wird seine Lokalisierbarkeit immer schlechter.

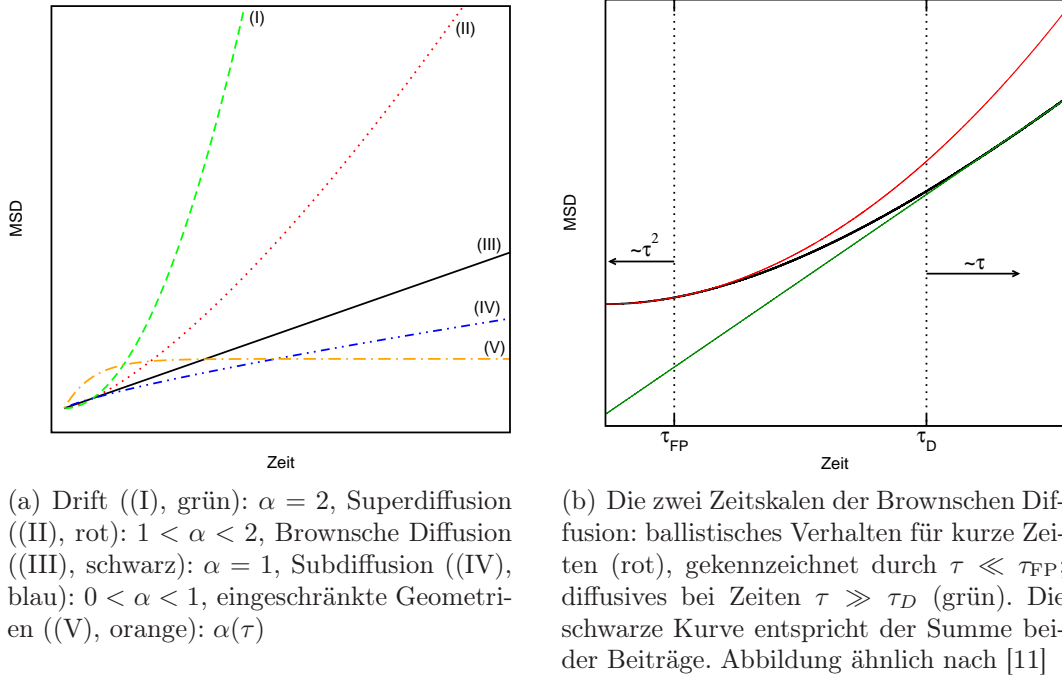
Der Tracerdiffusionskoeffizient ist nach Einstein über  $D_{\text{tr}} = \gamma^{-1}k_B T$  [64], mit der Reibungskonstanten  $\gamma$  des Teilchens, der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und der absoluten Temperatur  $T$  verknüpft. Die Reibungskonstante wird im Allgemeinen unter der Annahme von Stokes-Reibung durch  $\gamma = 6\pi\eta R$  dargestellt. Dabei ist  $\eta$  die Viskosität des Lösungsmittels und  $R$  der Radius des betrachteten Teilchens.

Während ein frei diffundierendes Teilchen ein linear in der Zeit ansteigendes mittleres Verschiebungsquadrat zeigt, sind mittlerweile auch viele andere zeitliche Verhaltensmuster beobachtet worden [67], die in Abbildung 3.5(a) skizziert sind. Ihre Charakterisierung erfolgt im Allgemeinen dadurch, dass ein zusätzlicher Parameter  $\alpha$  eingeführt wird, der die Steigung des MSD beschreibt:

$$\text{MSD} = 2d\tilde{D}\tau^\alpha. \quad (3.3.4)$$

Dadurch wird auch die Beschreibung von Systemen möglich, bei denen keine freie Diffusion beobachtet wird [68].

Neben der reinen Diffusion (Fall (III)) mit  $\alpha = 1$  und der reinen Drift (Fall (I)) mit  $\alpha = 2$  können auch superdiffusive Phänomene auftreten, bei denen ein  $\alpha > 1$



**Abbildung 3.5:** Links: Verschiedene Möglichkeiten für die zeitliche Abhängigkeit des mittleren Verschiebungsquadrats. Rechts: Zeitskalen der Diffusion.

gemessen wird (Fall (II)) [69–71]. In der Bio- und Polymerphysik trifft man dagegen häufig auf Systeme, die eine freie Diffusion zumindest auf gewissen Zeitskalen nicht zulassen (zum Beispiel konzentrierte Polymerlösungen oder das sogenannte „cytoplasmic crowding“) und folglich das MSD zu einem  $\alpha$ -Wert kleiner als eins bestimmt wird (Fall (IV)) [72]. In beschränkten Geometrien wie zum Beispiel Polymermembranen tritt eine Beobachtung wie im Fall (V) auf, wo das MSD einen Plateauwert annimmt [73–76]. Allerdings muss beachtet werden, dass der Diffusionskoeffizient  $\tilde{D}$  in Gleichung (3.3.4) keine Interpretation zulässt, wie es für  $D_{tr}$  in Gleichung (3.3.3) möglich ist.

### 3.3.2 Theoretische Modellierung

#### 3.3.2.1 Langevin-Gleichung

Die theoretische Modellierung von stochastischen Bewegungen kann neben der Diffusionsgleichung (3.3.2) oder ihrer allgemeinen Form, der Fokker-Planck-Gleichung, auch über die Langevin-Gleichung erfolgen. Alle drei Beschreibungen müssen im Grenzfall vieler Teilchen identische Ergebnisse liefern. Die Fokker-Planck-Gleichung ist eine Differentialgleichung für die raum-zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion eines Teilchens unter dem Einfluss von Drift und Diffusion [77].

Experimentell zugänglich ist aber seltener eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Geschwindigkeit oder den Ort eines Teilchens, sondern vielmehr dessen Trajektorie. Daher bietet sich die Langevin-Gleichung als stochastische Differentialgleichung für die Geschwindigkeit  $\mathbf{v}(t)$  eines Teilchens der Masse  $m$  zur Modellierung an. Sie lautet [11]

$$m \frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} + \gamma \mathbf{v}(t) = \mathbf{F}_{\text{ext}} + \mathbf{F}_s(t). \quad (3.3.5)$$

Dabei ist  $\gamma \mathbf{v}(t)$  ein Dämpfungsterm, der die Abnahme der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}(t)$  durch Reibung beschreibt und  $\mathbf{F}_{\text{ext}}$  eine Kraft durch externe Felder wie zum Beispiel ein elektrisches oder das Gravitationsfeld.  $\mathbf{F}_s(t) = g \xi(t)$  ist eine stochastische Kraft mit der Stärke  $g$  und einer Zufallsvariablen  $\xi(t)$ . Sie hat ihren Ursprung in den Stößen (und damit in dem Impulsübertrag) durch die thermische Bewegung der Lösungsmittelteilchen. Im zeitlichen Mittel verschwindet diese Kraft:

$$\langle \mathbf{F}_s(t) \rangle_t = 0. \quad (3.3.6)$$

Weiterhin lässt sich die Stärke der stochastischen Kraft aus dem Fluktuations-Dissipations-Theorem berechnen [11]:

$$\langle \mathbf{F}_s(t) \mathbf{F}_s(t') \rangle = 2d\gamma k_B T \delta(t - t'). \quad (3.3.7)$$

Es beschreibt unter anderem, dass die zufälligen Bewegungen eines Teilchens nicht korreliert sind. Für den Reibungsterm  $\gamma$  wird häufig Stokes-Reibung angenommen:  $\gamma = 6\pi\eta R$ . Dies ist gerechtfertigt, solange ein System mit kleinen Reynoldszahlen betrachtet wird. Die Lösung der Gleichung (3.3.5) ergibt sich unter der Vernachlässigung externer Felder und unter der Berücksichtigung, dass  $\mathbf{F}_s(t)$  und  $\mathbf{r}$  nicht korreliert sind durch [78]

$$m \frac{d\dot{\mathbf{r}}}{dt} = -\gamma \dot{\mathbf{r}} + \mathbf{F}_s(t) \quad (3.3.8)$$

$$\Leftrightarrow m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \dot{\mathbf{r}} \rangle = m \langle \dot{\mathbf{r}}^2 \rangle - \gamma \langle \mathbf{r} \dot{\mathbf{r}} \rangle + \langle \mathbf{r} \mathbf{F}_s(t) \rangle \quad (3.3.9)$$

$$\Leftrightarrow m \frac{d}{dt} \langle \mathbf{r} \dot{\mathbf{r}} \rangle = -\gamma \langle \mathbf{r} \dot{\mathbf{r}} \rangle + dk_B T \quad (3.3.10)$$

$$\Leftrightarrow \frac{d^2}{dt^2} \langle \dot{\mathbf{r}}^2 \rangle = \frac{2dk_B T}{m} - \frac{\gamma}{m} \frac{d}{dt} \langle \dot{\mathbf{r}}^2 \rangle \quad (3.3.11)$$

Dabei wurde das Äquipartitionstheorem  $m \langle \dot{\mathbf{r}}^2 \rangle = 3k_B T$  benutzt. Die letzte Gleichung kann durch Integration gelöst werden und man erhält für das gemittelte Verschiebungsquadrat

$$\text{MSD} = \frac{2dk_B T}{\gamma} \left[ \tau - \frac{m}{\gamma} \left( 1 - e^{-\frac{\gamma}{m}\tau} \right) \right]. \quad (3.3.12)$$

Besonders lohnenswert ist die Untersuchung von Gleichung (3.3.12) in den Grenzfällen  $\tau \ll m/\gamma$  und  $\tau \gg m/\gamma$ : im ersten Fall kann die Exponentialfunktion entwickelt werden und für das MSD erhält man

$$\langle \mathbf{r}^2 \rangle = \frac{dk_B T}{m} \tau^2. \quad (3.3.13)$$

Dabei handelt es sich um eine ballistische, reibungsfreie Bewegung. Die Länge, die das Teilchen in der Zeit  $m/\gamma$  zurücklegt, kann also als freie Wegstrecke zwischen zwei Stößen interpretiert werden. Diese Dynamik ist nur auf der sogenannten Fokker-Planck-Zeitskala  $\tau_{FP}$  zu beobachten. Diese liegt deutlich über der typischen Lösungsmitteldiffusionszeit und kennzeichnet den Bereich, ab dem die Mittelung stochastischer Kräfte erstmals Sinn ergibt [11]. Im Grenzfall langer Zeiten ( $\tau \gg m/\gamma$ ) erhält man erwartungsgemäß

$$\text{MSD} = \frac{2dk_B T}{\gamma} \tau. \quad (3.3.14)$$

Unter der Annahme von Stokes-Reibung ( $\gamma = 6\pi\eta R$ ) lässt sich die Relaxationszeit  $\tau_D = m/\gamma$  für ein in dieser Arbeit verwendetes, in Wasser suspendiertes Teilchen bei Raumtemperatur zu  $\tau_D \approx 70$  ns abschätzen. Dieser Sachverhalt ist zur Verdeutlichung in Abbildung 3.5(b) skizziert.

Der Vollständigkeit halber seien hier noch die in kolloidalen Lösungen auftretende Zeitskalen in aufsteigender Reihenfolge angegeben [11]:

$$\tau_{LM} \ll \tau_{FP} \ll \tau_D \quad (3.3.15)$$

mit der Lösungsmittel-Zeitskala  $\tau_{LM} \approx 10^{-14}$  s.

### 3.3.2.2 Simulation

Die numerische Berechnung von Trajektorien kolloidaler Goldteilchen im Zeitbereich  $t \gg \tau_D$  aus Gleichung (3.3.5) (überdämpfte Langevin-Gleichung) kann mit Hilfe des Euler-Verfahrens in kartesischen Koordinaten über folgenden Algorithmus erfolgen [79]:

$$\mathbf{r}(t + dt) = \mathbf{r}(t) + \sqrt{\frac{2k_B T}{6\pi\eta R dt}} dt \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} \quad (3.3.16)$$

mit den im Intervall  $[-0.5; 0.5[$  gleichverteilten Zufallszahlen  $\xi_1$  und  $\xi_2$ , für die gelten, dass ihre Mittelwerte verschwinden ( $\langle \xi_1 \rangle = \langle \xi_2 \rangle = 0$ ) und die Varianzen  $\text{Var}[\xi_1] = \text{Var}[\xi_2] = 1$  sind.

Bei der auf dieser Art und Weise berechneten Trajektorie handelt es sich um eine einzelne Realisierung. Daher müssen für statistische Aussagen viele Trajektorien



berechnet und anschließend über die gesuchte Größe, zum Beispiel den Diffusionskoeffizienten, gemittelt werden.

Eine experimentelle Untersuchung der Dynamik von Mikro- und Nanometer großen Teilchen im Allgemeinen sowie die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten im Speziellen erfolgt häufig dadurch, dass aus einer (oder mehreren) gemessenen Trajektorien die mittlere quadratische Verschiebung MSD berechnet wird, die nach Gleichung (3.3.3) über  $\text{MSD} = 2dD_{\text{tr}}\tau$  mit dem Tracerdiffusionskoeffizienten verknüpft ist.

**Scharmittel** Das mittlere Verschiebungsquadrat lässt sich für ein Ensemble von  $N$  Teilchen über

$$\langle \mathbf{r}(j\Delta t)^2 \rangle_S = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i(j\Delta t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \quad (3.3.17)$$

berechnen. Dabei ist  $\mathbf{r}_i(\Delta t)$  die Position des  $i$ -ten Teilchens zur Zeit  $\Delta t$ .

**Zeitmittel** Für ein ergodisches System lässt sich das mittlere Verschiebungsquadrat alternativ durch ein Zeitmittel für ein einzelnes Teilchen berechnen. Dies wird typischerweise für Einzelteilchenverfolgungsexperimente („single particle tracking experiments“) genutzt.

Es gibt für das Zeitmittel zwei verschiedene Berechnungsmethoden:

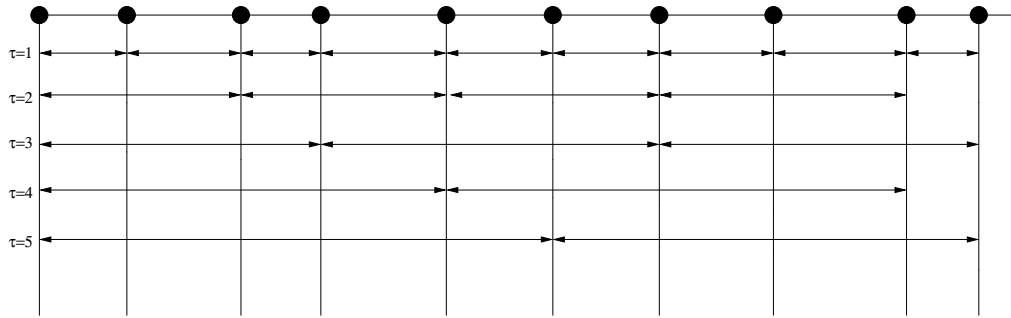
1. die intuitive Möglichkeit besteht darin, disjunkte Abschnitte gleicher zeitlicher Länge einer Trajektorie mit  $L$  Schritten (und daher mit der Gesamtzahl der Stützstellen  $L' = L + 1$ ) zu verwenden. So wird beispielsweise der fünfte MSD-Punkt berechnet, in dem die Verschiebungen  $(1 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 10, 10 \rightarrow 15, \dots)$  gemittelt werden:

$$\langle \mathbf{r}(k\Delta t)^2 \rangle_T = \frac{k}{L'} \sum_{i=1}^{L'} ((\mathbf{r}(i+k)\Delta t) - \mathbf{r}(i\Delta t))^2 \quad (3.3.18)$$

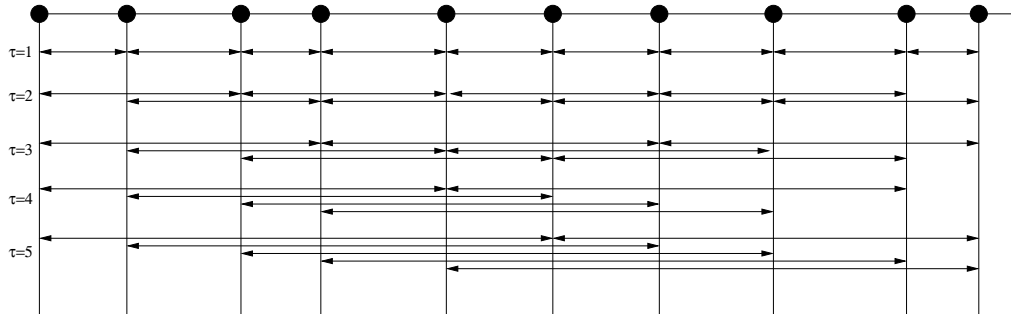
$\sum'$  verdeutlicht, dass der Summationsindex immer um  $k$  inkrementiert wird. Diese Vorgehensweise ist in Abbildung 3.6 für eine fiktive Trajektorie mit zehn Messpunkten für die ersten fünf MSD-Punkte skizziert.

2. Um eine höhere Anzahl an Mittelung zu ermöglichen, können stattdessen auch überlappende Trajektorienabschnitte benutzt werden. Im obigen Beispiel würden dann die Verschiebungen  $(1 \rightarrow 5, 2 \rightarrow 6, 3 \rightarrow 7, \dots)$  gemittelt. Allgemein lässt sich diese Rechenvorschrift durch

$$\langle \mathbf{r}(k\Delta t)^2 \rangle_T = \frac{1}{L' - k} \sum_{i=1}^{L'-k} ((\mathbf{r}(i+k)\Delta t) - \mathbf{r}(i\Delta t))^2 \quad (3.3.19)$$



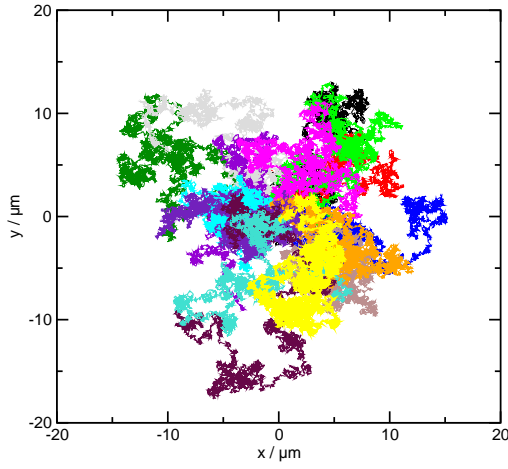
**Abbildung 3.6:** Skizze zur alternativen Berechnung des MSD in Abhängigkeit vom „time lag“  $\tau$  zur Vermeidung von Einflüssen durch korrelierte Daten. Abbildung nach [81]



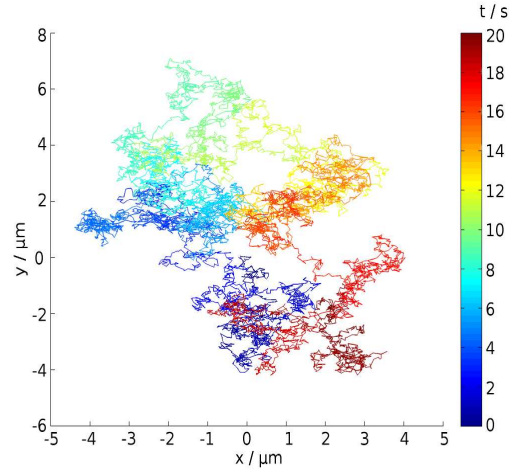
**Abbildung 3.7:** Skizze zur Berechnung des MSD in Abhängigkeit vom „time lag“  $\tau$ . Abbildung nach [81]

ausdrücken. Da im Bereich kurzer Zeiten häufiger gemittelt wird, sind die Daten dort auch statistisch relevanter. Es hat sich durchgesetzt, nur Daten bis maximal zu einem Viertel der Messzeit zu benutzen [67]. Der Nachteil an der Berechnungsmethode mit überlappenden Trajektorienabschnitten ist, dass Korrelationen zwischen Messpunkten, wie zum Beispiel Subdiffusion, verschleiert werden können [80]. Trotzdem weist Saxton auf die Vorteile aufgrund der verbesserten Statistik hin [81].

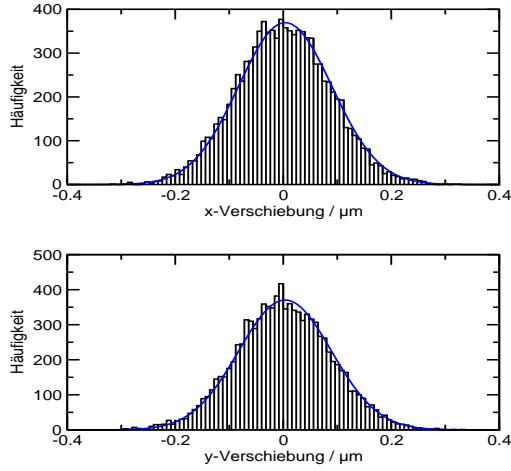
Abbildung 3.8 verdeutlicht stellvertretend die obigen Aussagen: dazu zeigt 3.8(a) 15 verschiedene mit Hilfe der Langevin-Gleichung (3.3.16) für den Parametersatz  $T = 296 \text{ K}$ ,  $\eta = 0.927 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ ,  $R = 125 \text{ nm}$  und  $dt = 2 \times 10^{-3} \text{ s}$  simulierte Trajektorien. Die Parameter entsprechen einer Messung des MSD für die in dieser Arbeit verwendeten, in Wasser suspendierten Goldkolloide bei  $T = 23^\circ \text{ C}$ . Während einzelne Trajektorien sich durchaus auch deutlich vom Ursprung entfernen, bleiben im Mittel über die gezeigten Pfade die Teilchen am Ursprung. Aber auch einzelnen Pfade zeigen gelegentlich dieses Verhalten, das man im Allgemeinen erst im Grenzfall vieler Trajektorien reproduzieren kann (siehe Abbildung 3.8(b), die zeit-



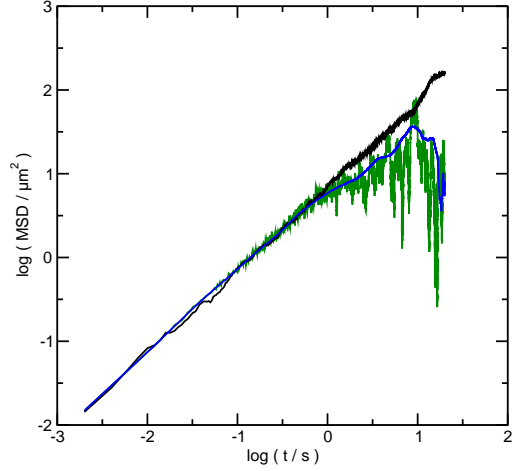
(a) 15 mit der Langevin-Gleichung simulierte Trajektorien. Deutlich zu erkennen ist, dass im Mittel die Trajektorien um den Ursprung orientiert sind, während eine einzelne Trajektorie durchaus eine Richtung präferieren kann (dunkelgrün, rot).



(b) Zeitlich farbkodiert ist hier eine der links gezeigten mit der Langevin-Gleichung simulierte Trajektorie mit 10 000 Punkten dargestellt. Gut zu erkennen ist, dass die Bewegung zufällig um die Startkoordinaten (0, 0) orientiert ist.



(c) Schrittweitenverteilung für die  $x$ - und  $y$ -Richtung für die oben rechts gezeigte Trajektorie.



(d) Das mittlere Verschiebungsquadrat als Funktion des „time lags“ für die oben rechts gezeigte Trajektorie mit den verschiedenen Berechnungsmethoden (grün bzw. blau) sowie das Scharmittel aller 100 Trajektorien (schwarz). Für Details, siehe Text.

**Abbildung 3.8:** Trajektorien, Schrittweitenverteilung und daraus berechnete, zeitlich gemittelte quadratische Verschiebung als Funktion des „time lags“.

lich farbkodiert eine ausgewählte Trajektorie mit den obigen Eigenschaften zeigt). Die Verteilung der Zufallsvariable  $\xi$  ist einer Gauß-Verteilung entnommen; erwartungsgemäß folgt das Histogramm der Schrittweitenverteilung ebenfalls eine Gauß-Kurve (Gleichung (3.3.1) und Abbildung 3.8(c)).

Abbildung 3.8(d) zeigt zum einen die mittlere quadratische Verschiebung MSD als Funktion der zeitliche Verschiebung  $\tau$  für die oben rechts gezeigte Trajektorie (grün) mit der Berechnungsmethode, bei der keine überlappende Trajektorienteile verwendet werden, zum anderen das MSD mit der alternativen Berechnungsmethode (mit überlappenden Trajektorienabschnitten, blau). Zusätzlich ist die Mittelung des MSD ( $\tau$ ) für 100 Trajektorien (schwarz) abgebildet. Man erkennt, dass die Mittelung insbesondere für längere Zeiten wichtig wird: so schwankt und rauscht die grüne Kurve aufgrund der geringen Mittelungen ab der Hälfte der Trajektorienlänge recht stark. Eine lineare Anpassung der ersten vier Datenpunkte der schwarzen Kurve ergibt  $\alpha = 0.997$ . Die freie Diffusion, die in der Berechnung angenommen wurde, kann also praktisch fehlerfrei reproduziert werden. Auch der Diffusionskoeffizient kann mit knapp 2 % Abweichung in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert zu  $D_{\text{tr}} = 1.827 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  berechnet werden. Insbesondere beim Diffusionskoeffizient sind auch die größten Verbesserungen durch die Mittelung über viele Teilchen zu erwarten, sowohl in experimenteller Hinsicht (die suspensierten Kolloide haben eine Größenverteilung, die um die vom Hersteller angegebene Größe schwankt), aber auch in theoretischer Hinsicht. Analysiert man das MSD für die einzelnen simulierten Trajektorien, so stellt man fest, dass die Diffusionskonstanten für die Extremwerte um über 40 % voneinander abweichen. Durch die Mittelung über 100 Trajektorien kann dieser Wert offensichtlich deutlich verbessert werden. Mit nur 1 % Abweichung für die Extremwerte ist der Faktor  $\alpha$  immer recht zuverlässig zu reproduzieren.

## 3.4 Tracking-Verfahren

Das Verfolgen der Position von Nanoteilchen in Suspensionen ist ein Gebiet, auf dem umfassend gearbeitet wird. In dieser Arbeit wird die Dynamik eines Kolloids über die Auswertung von Bildern einer CCD-Kamera untersucht. Dazu braucht es einen Algorithmus, der es ermöglicht, die Position eines Teilchens möglichst genau innerhalb einer Bildsequenz zu verfolgen.

Die Wahl fiel auf ein selbst geschriebenes Skript, dem die zu analysierenden Bilder übergeben werden. In jedem Bild können die zu verfolgenden Teilchen per Mausklick ausgewählt werden. Sie erhalten dann eine eindeutige Kennung und werden im nächsten Bild innerhalb einer vorgegebenen Fläche wieder gesucht; die Position wird auf dem Bild durch einen Kreis markiert. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, durch die visuelle Rückmeldung der gefundenen Teilchenposition schnell eventuelle Fehler des Trackingalgorithmus ausfindig machen zu können.

Die Positionsbestimmung eines Kolloides innerhalb eines Bildes erfolgt durch die nichtlineare Anpassung der orts aufgelösten Grauwerte mit einer Gauß-Funktion. Dies ermöglicht eine Genauigkeit im Subpixel-Bereich. Versagt der Algorithmus zur Positionsbestimmung, so wird die aktuelle Aufnahme verworfen und das Teilchen im darauf folgenden Bild wieder gesucht. Kann seine Position bestimmt werden, so wird entweder eine neue Trajektorie begonnen oder die fehlende Position interpoliert.

Eine Analyse mit selbst erstellten, verrauschten Bildern ergab eine Genauigkeit der Position von etwa 0.2 Pixel. Dies entspricht bei voller Auflösung der CCD-Kamera etwa 20 nm. Neben dieser Möglichkeit der Positionsbestimmung sind in der Literatur weitere beschrieben, wie zum Beispiel Schwerpunktsbestimmung oder die Berechnung einer Korrelationsfunktion [82].

## 3.5 Polymere

### 3.5.1 Definition und Charakterisierung

Spätestens seit de Gennes 1991 den Nobelpreis für seine Entdeckung bekam, dass Methoden zur Untersuchung von Ordnungsphänomenen in einfachen Systemen für komplexere Materieformen wie Polymere verallgemeinert werden können [83], hat die Forschung auf dem Gebiet der Polymere einen großen Schub erhalten. Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Polymerphysik rekapituliert. Eine vollständige Behandlung kann hier nicht erfolgen, sie ist aber in der Literatur zu finden [84, 85]. An diesen Referenzen orientiert sich auch die nachfolgende Einführung.

Unter Polymeren versteht man Substanzen, die aus identischen Wiederholeinheiten, den sogenannten Monomeren, aufgebaut sind. Der strukturelle Aufbau eines Polymers kann neben linearen Ketten auch sternförmigen oder Netzwerk-artigen Charakter haben.

$N$  wird häufig auch als Polymerisationsgrad oder auch Kettenlänge bezeichnet und stellt eine der wichtigsten Charakterisierungsmöglichkeiten von Polymeren dar. Mit der Kettenlänge ist außerdem das Molekulargewicht verknüpft. Das Zahlenmittel

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (3.5.1)$$

mit der Zahl der Polymermoleküle  $n_i$  mit der Masse  $M_i$  ist das Verhältnis aus dem ersten Moment zum nullten Moment der Zahlenverteilung. Es werden häufig auch noch höhere Momente zur Mittelwertberechnung herangezogen wie das Gewichtsmittel

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (3.5.2)$$

oder auch das  $z$ -Mittel

$$M_z = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}. \quad (3.5.3)$$

Aus den beiden Gleichungen (3.5.1) und (3.5.2) lässt sich der Polydispersitätsindex  $PDI = M_w/M_n$  berechnen. Prinzipiell können immer höhere Momente zur Mittelwertberechnung herangezogen werden. Diese betonen immer mehr die Ausläufer bei hohen Massen. Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgt häufig über Chromatographieverfahren oder Lichtstreuung. Welche Gewichtungsfaktoren verwendet werden, hängt davon ab, welche Größe experimentell adressiert wird.

Ein Polymer kann man sich entsprechend der obigen Bemerkungen als Kette von Monomeren vorstellen. Unter der Vorstellung von  $N+1$  identischen Monomeren  $A_i$ , die durch  $N$  Bondvektoren  $\mathbf{r}_i$  miteinander verbunden sind, können charakteristische Größen berechnet werden. Der End-zu-End-Vektor ist die Summe über alle  $\mathbf{r}_i$ :

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i. \quad (3.5.4)$$

Definiert man  $\mathbf{s}_i$  als den Ortsvektor des  $i$ -ten Monomers im Schwerpunktsystem, so lässt sich der quadratische Trägheitsradius (auch Gyrationradius genannt)

$$\mathbf{R}_g^2 = \frac{1}{N+1} \sum_i \mathbf{s}_i^2 \quad (3.5.5)$$

berechnen, der ein Maß für den mittleren Abstand der Massezentren vom Schwerpunkt ist. Damit ist der Gyrationradius analog zum Trägheitsmoment in der Mechanik. Für alle idealen Ketten ist der gemittelte quadratische Trägheitsradius durch

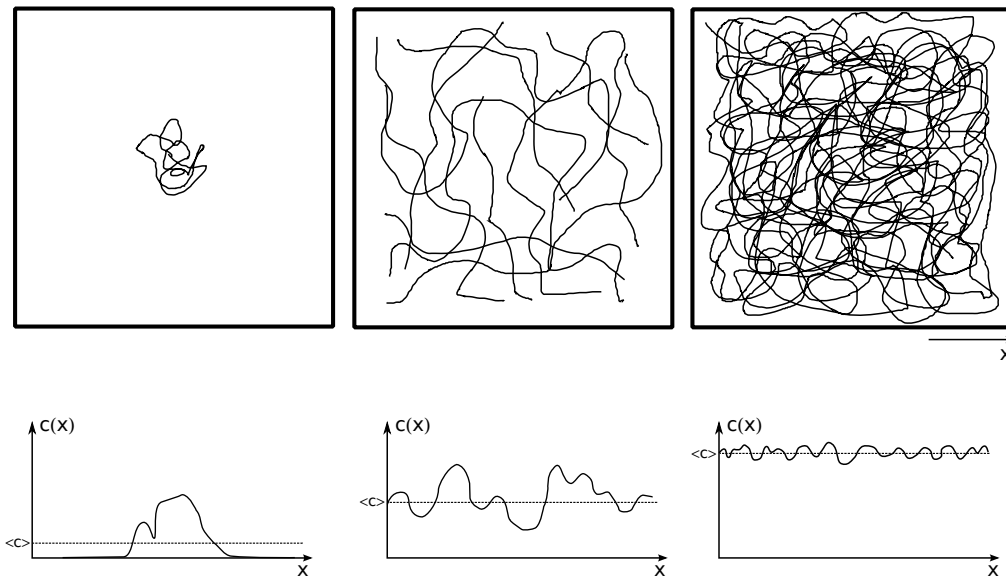
$$\langle \mathbf{R}_g^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle \mathbf{R}^2 \rangle \quad (3.5.6)$$

gegeben.

Für Polymerlösungen unterscheidet man verschiedene Konzentrationsbereiche:  $c \rightarrow 0$ ,  $c < c^*$  und  $c > c^*$  mit der Überlappkonzentration  $c^*$ . Zur Veranschaulichung sei auf Abbildung 3.9 verwiesen.<sup>3</sup> Im Grenzfall  $c \rightarrow 0$  kann sich eine einzelne Polymerkette frei im Lösungsmittel bewegen. Die lokale Polymerkonzentration  $c(r)$  schwankt stark um den Mittelwert (links unten in Abbildung 3.9). Wird mehr Polymer hinzugegeben, so fangen bei der Überlappkonzentration die Polymerketten an, sich gegenseitig zu berühren und der Bereich der halb-verdünnten Lösung beginnt. Das Konzentrationsfeld  $c(r)$  glättet sich und zeigt weniger starke lokale Variationen. Erhöht man die Konzentration weiter, so müssen sich die Ketten durchdringen und bilden sogenannte Verschlaufungen. Eine Abschätzung der Überlappkonzentration

---

<sup>3</sup>Je nach Quelle findet man häufig statt der Massenbrüche  $c$  Volumenanteile  $\phi$ , die aber eine analoge Nomenklatur haben.



**Abbildung 3.9:** Darstellung der verschiedenen Konzentrationsbereiche in Bezug auf die Überlappkonzentration  $c^*$ . Abbildung ähnlich nach [87]

$c^*$  kann aus der Überlegung erfolgen, dass die Polymerknäuel kugelartige Gestalt haben und überlappen, sobald der ihnen zur Verfügung stehende Platz nicht mehr ausreicht. Es gibt allerdings keine feste Definition für  $c^*$ . Nach [86] kann sie zum Beispiel über die Zusammenhänge  $c^* = 3M/(4\pi N_A R_g^3)$  oder  $c^* = M/(2^{3/2} N_A R_g^3)$  berechnet werden.

Ist  $c > c^*$ , so durchdringen sich die Polymerknäuel mit der Folge, dass ein temporäres Netzwerk entsteht. Die Polymerlösung bildet also eine gelartige Struktur aus. Eine Beschreibung der Dynamik erfolgt im Rahmen des Reptationsmodells, dem die Überlegung zu Grunde liegt, dass jede Polymerkette nur Bewegungen in einer Röhre („reptation tube“) entlang ihres Pfades ausführen kann. Entsprechend ändern sich die vorherrschenden Längenskalen. Nicht mehr die Ausdehnung eines einzelnen Polymerknäuels, sondern die Maschenweite des Netzwerks  $\xi$  stellt die relevante Größe dar.  $\xi$  entspricht darüber hinaus auch der Korrelationslänge der Konzentrationsfluktuationen; für diese gelten Potenzgesetze der Art  $\xi \propto c^{-\nu/(3\nu-1)}$ . Dies entspricht der Größe eines sogenannten Blobs. Innerhalb eines Blobs liegt eine gequollene Kette vor, entlang der gesamten Kette werden die Blobs gaußartig aneinandergereiht.

### 3.5.2 Viskosität von Polymerlösungen

Die Bestimmung der Viskosität von Polymerlösungen ist schwierig und wird in der Literatur ausgiebig diskutiert [88–96]. Die Viskosität einer Polymerlösung setzt sich aus mehreren Beiträgen zusammen: zum einen spielen natürlich die Molmasse und



die Konzentration eine Rolle, denn je länger eine Polymerkette ist und je mehr es davon gibt, umso schwieriger ist es, diese mit geringer Reibung aus ihrer Position auszulenken ohne in Wechselwirkung mit anderen Ketten zu treten. Erst im Grenzfall  $c \ll c^*$  sieht man Einzelkettendiffusion. Bei Konzentrationen oberhalb der Überlappkonzentration bestimmen Verschlaufungen das lokale Reibungsverhalten.

Neben diesem „Polymer-Effekt“ ist für die Viskosität die Temperatur entscheidend, wenngleich dieser Effekt natürlich auch bei konstanter Konzentration (oder in unären Systemen) beobachtet werden kann. Die Viskosität kann für Polymerlösungen temperaturabhängig über eine große Spanne variieren. Der Grund dafür ist in der Tatsache zu finden, dass es sich bei vielen Polymerlösungen um binäre Glasbildner handelt. Damit muss in Zusammenhang mit Thermodiffusion auch berücksichtigt werden, dass eine Konzentrationsverschiebung auch immer eine Änderung des Abstands zur Glastemperatur bewirkt.

**Molmassen- und Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität** Besonders in langkettigen Polymeren findet man eine starke Konzentrationsabhängigkeit der Scherviskosität  $\eta$ , die für reines Toluol nur  $0.6 \times 10^{-3}$  Pa s beträgt, für das reine Polystyrol aber Werte von über  $10^{12}$  Pa s annimmt, da es sich bei Raumtemperatur im Glaszustand befindet. Oberhalb der Überlappkonzentration  $\phi_e$  kann die Konzentrationsabhängigkeit der spezifischen Viskosität im Rahmen des Reptationsmodells durch

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \sim \left( \frac{\phi}{\phi^*} \right)^{3/(3\nu-1)} \sim M^3 \phi^{3.92} \quad (3.5.7)$$

beschreiben werden [87, 97]. Die Molmassenabhängigkeit wurde durch die Überlappkonzentration eingeführt:

$$\phi^* \sim \phi_e \sim M^{1-3\nu} \sim M^{-0.8} \xrightarrow{M \rightarrow \infty} 0. \quad (3.5.8)$$

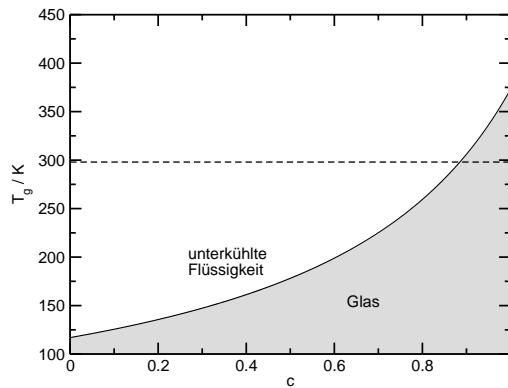
Insbesondere für hohe Molekulargewichte kann  $\phi^*$  und  $\phi_e$  sehr klein werden. Im Bereich verdünnter Lösungen ( $\phi < \phi^*$ ) kann die Viskosität über die Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung für die intrinsische Viskosität beschrieben werden [85]:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = K_H M^\alpha = K_H M^{3\nu-1}. \quad (3.5.9)$$

Diese Gleichung bietet eine alternative Möglichkeit, die Überlappkonzentration abzuschätzen. So ist  $c^* \approx [\eta]^{-1}$ . Die Überlappkonzentration nimmt insbesondere für lange Ketten sehr kleine Werte an; so ist für Polystyrol mit einer Molmasse  $M_w = 10^6$  g mol<sup>-1</sup> gelöst in Toluol  $c^* \approx 0.4$  % (Daten aus [98]).

**Temperaturabhängigkeit der Viskosität** Da es sich bei Polymerlösungen je nach Zusammensetzung um binäre Glasbildner handelt, ist die Viskosität stark von der





**Abbildung 3.10:** Trennlinie zwischen Glas und unterkühlter Flüssigkeit für das System PS/Toluol nach der Fox-Gleichung. Die gestrichelte horizontale Linie gibt die Raumtemperatur an.

Temperatur abhängig, insbesondere in der Nähe des Glasübergangs. Der Glasübergang ist kein Phasenübergang im thermodynamischen Sinne, bei dem eine Diskontinuität einer Suszeptibilität auftritt. Vielmehr kann die unterkühlte Flüssigkeit statt in einen kristallinen eben in einen glasartigen Zustand überführt werden. Das Glas hat also keine Fernordnung und befindet sich auch nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Glasübergangstemperatur wurde willkürlich auf den Punkt gesetzt, bei der die Viskosität  $10^{12}$  Pas übersteigt oder eine Spannungsrelaxationszeit von 100 s überschritten wird.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität kann je nach betrachtetem Temperaturbereich durch ein Arrhenius-Verhalten  $\eta(T) = \eta_0 \exp(E_a/(k_B T))$  mit der Aktivierungsenergie  $E_a$  oder durch eine Williams-Landel-Ferry-Gleichung (WLF) beschrieben werden. Da in dieser Arbeit der Fokus auf konzentrierten Polymerlösungen lag, bei denen man sich in der Nähe des Glasübergangs aufhält, ist eine Modellierung der Temperaturabhängigkeit durch die WLF-Gleichung gerechtfertigt. Sie hat die Form [99]

$$\log \frac{\eta}{\eta_0} = \log a_T = -\frac{C_1^g (T - T_g)}{C_2^g + (T - T_g)}. \quad (3.5.10)$$

Dabei ist  $a_T$  ein sogenannter Shift-Faktor und die Konstanten  $C_1^g$  und  $C_2^g$  haben für Polystyrol folgende Werte:  $C_1^g = 17.4$  und  $C_2^g = 51.6$  K [100].  $\eta_0$  ist ein beliebig zu wählender Referenzpunkt.

Gleichung (3.5.10) gilt streng genommen nur in der unterkühlten Flüssigkeit, also etwa bis 50 K – 100 K oberhalb des Glasübergangs. Insbesondere werden oberhalb dieses Bereiches die Aktivierungsenergien nicht korrekt wiedergegeben, die man bei einer Beschreibung mit einer Arrhenius-Gleichung erhalten würde.

**Abstand zur Glastemperatur** Die Glastemperatur einer binären Mischung aus Glasbildnern lässt sich durch die Fox-Gleichung beschreiben [101]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{c}{T_g^p} + \frac{1-c}{T_g^s} \quad (3.5.11)$$

mit den Glastemperaturen des Polymers  $T_g^p$  und des Lösungsmittels  $T_g^s$ . Die Molmassenabhängigkeit der Glastemperatur für Polystyrol kann durch

$$T_g^p = 373 \text{ K} - \frac{10^5 \text{ K g mol}^{-1}}{M_w} \quad (3.5.12)$$

angegeben werden [98]. Für die Glastemperatur des Lösungsmittels Toluol kann der Literatur der Wert  $T_g^s = 117 \text{ K}$  [102] entnommen werden. Abbildung 3.10 zeigt den Verlauf der Kurve für das System Polystyrol/Toluol. Dabei wurde die Glastemperatur des Polystyrols mit  $T_g^p = 373 \text{ K}$  als molmassenunabhängig angenommen, was bei der in dieser Arbeit verwendeten  $M_w \approx 10^7 \text{ g mol}^{-1}$  gerechtfertigt ist. Die Kurve beschreibt die Trennlinie zwischen dem Glas und der unterkühlten Flüssigkeit.

### 3.5.3 Diffusion und Thermodiffusion in Polymerlösungen

#### 3.5.3.1 Verdünnte Polymerlösungen

Bezüglich der Dynamik von Polymerlösungen muss der Einfluss des Lösungsmittel genauso berücksichtigt werden wie die Konzentration.

Im Rahmen des Modells einer idealen Kette (d. h. die Monomere werden zufällig aneinandergereiht), und erstaunlicherweise auch bei Verfeinerung des Kettenmodells, erhält man für den Gyrationradius [84]

$$R_g \propto N^\nu \propto N^{1/2}. \quad (3.5.13)$$

In einem guten Lösungsmittel quellen die Polymerketten. Als Folge ändert sich der Wert des Exponenten  $\nu$  auf den Flory-Exponenten  $\nu = 3/5$ . Einen genaueren Wert liefert die Renormierungsgruppentheorie mit  $\nu = 0.588$  [85].

Die Diffusion einzelner Polymermoleküle in verdünnten Lösungen führt auf ein Skalengesetz der Art [103]

$$D \propto M_w^{-0.58}. \quad (3.5.14)$$

Oberhalb von  $M_w \approx 10 \text{ kg mol}^{-1}$  ist der Thermodiffusionskoeffizient von der Molmasse unabhängig. Dieser Sachverhalt wurde zuerst von Meyerhoff und Nachtigall 1962 erkannt [104], später vielfach bestätigt (unter anderem von Schimpf [31, 32], Köhler [105], Wiegand [106], Zhang [107] und Chan [108]). Durch den Vergleich von Messdaten mit Modellen von Brenner [109], Khazanovich [110] und Semenov [111] konnten Hartung et al. [96] den Ansatz

$$D_T = \frac{\Delta T}{\eta} \quad (3.5.15)$$

verifizieren. Dabei ist  $\Delta_T$  ein Parameter, der als reine Polymereigenschaft ein Indikator für die Steifheit des Polymers ist.  $\eta$  ist die Lösungsmittelviskosität.

### 3.5.3.2 Halbverdünnte Polymerlösungen

Im Bereich  $c > c^*$  ist der Diffusionskoeffizient nicht mehr von einer einzelnen Kette geprägt; viel mehr dominieren im konzentrierten Bereich Reibungsprozesse die Dynamik, die zu einer Glasbildung führen.  $D$  und auch  $D_T$  nehmen stark ab, während der Soret-Koeffizient nicht vom Glasübergang beeinflusst wird. Der Diffusionskoeffizient lässt sich durch

$$D = (1 - \phi)^2 \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{eff}} R_h^a} \quad (3.5.16)$$

beschreiben [29, 112]. Dabei ist  $\phi$  der Volumenanteil des Polymers,  $\eta_{\text{eff}}$  die effektive Viskosität und  $R_h^a$  der hydrodynamische Radius des Polymerknäuels. Wie im Falle der verdünnten Lösungen gilt für den Thermodiffusionskoeffizienten

$$D_T = \frac{\Delta_T}{\eta_{\text{eff}}}. \quad (3.5.17)$$



Die einzigen Gegner, die nicht immer eine Ausrede auf Lager haben, wenn sie gegen mich verlieren, sind Computer.

---

*Robert James „Bobby“ Fischer*

## 4 Experiment

In diesem Kapitel werden neben dem Versuchsaufbau auch die experimentellen Aspekte der Arbeit behandelt. Zunächst erfolgt eine kurze Einführung in die Messmethode des „thermal diffusion forced Rayleigh scattering“ (TDFRS), die es ermöglicht, Transportkoeffizienten zu messen. Anschließend wird der Mikroskopaufbau erklärt, an dem die Messungen zur Kolloiddynamik durchgeführt wurden. Abschließend folgen Erläuterungen zu den Proben selbst sowie ihrer Handhabung.

### 4.1 Transiente holographische Gitter

#### 4.1.1 Messmethode des TDFRS

Die Methode des „thermal diffusion forced Rayleigh scattering“, zuerst vorgestellt in der Literatur von Pohl et al. [113], wird sehr erfolgreich zur Bestimmung von Transportkoeffizienten multikomponenter Mischungen eingesetzt. Hier soll nur eine kurze Einführung in diese Messmethode erfolgen, für Details wird auf die umfangreiche Literatur verwiesen [23, 26, 114, 115].

Ein Laserstrahl mit der Wellenlänge  $\lambda_w$  wird in zwei Teilstrahlen aufgeteilt und unter einem Winkel  $\theta$  in der Probe zur Interferenz gebracht (siehe Abbildung 4.1). Durch einen winzigen Anteil Farbstoff (Chinizarin) in der Probe entsteht ein sinusförmiges Wärmegitter mit typischen Gitterperioden von wenigen Mikrometern (variierbar über den Winkel  $\theta$ ). Als Folge des Temperaturgradienten baut sich in einer zunächst homogenen Probe eine Konzentrationsverschiebung auf. Sowohl das Temperatur- als auch das Konzentrationsgitter können durch die zeitlich ansteigende Intensität der Bragg-Beugung eines zweiten Lasers der Wellenlänge  $\lambda_r$  in einem heterodynem Messverfahren detektiert werden. Da die Wärmeausbreitung typischerweise in Mikrosekunden, die Massendiffusion aber auf Zeitskalen von Millisekunden erfolgt, sind beide Signale eindeutig zu trennen (siehe Abbildung 4.2). Die Arbeitsgleichung, die an die auf die thermische Amplitude normierten Messda-

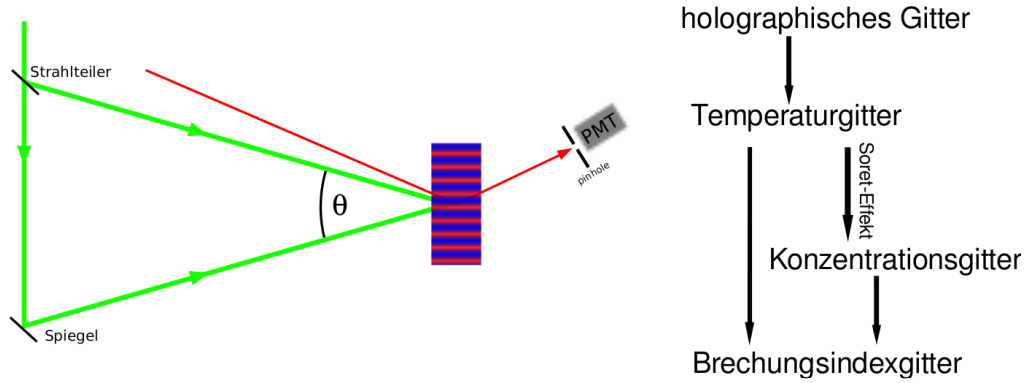


Abbildung 4.1: Das Prinzip des TDFRS, nach [115].

ten angepasst wird, kann über eine lineare Antworttheorie hergeleitet werden und lautet [23]

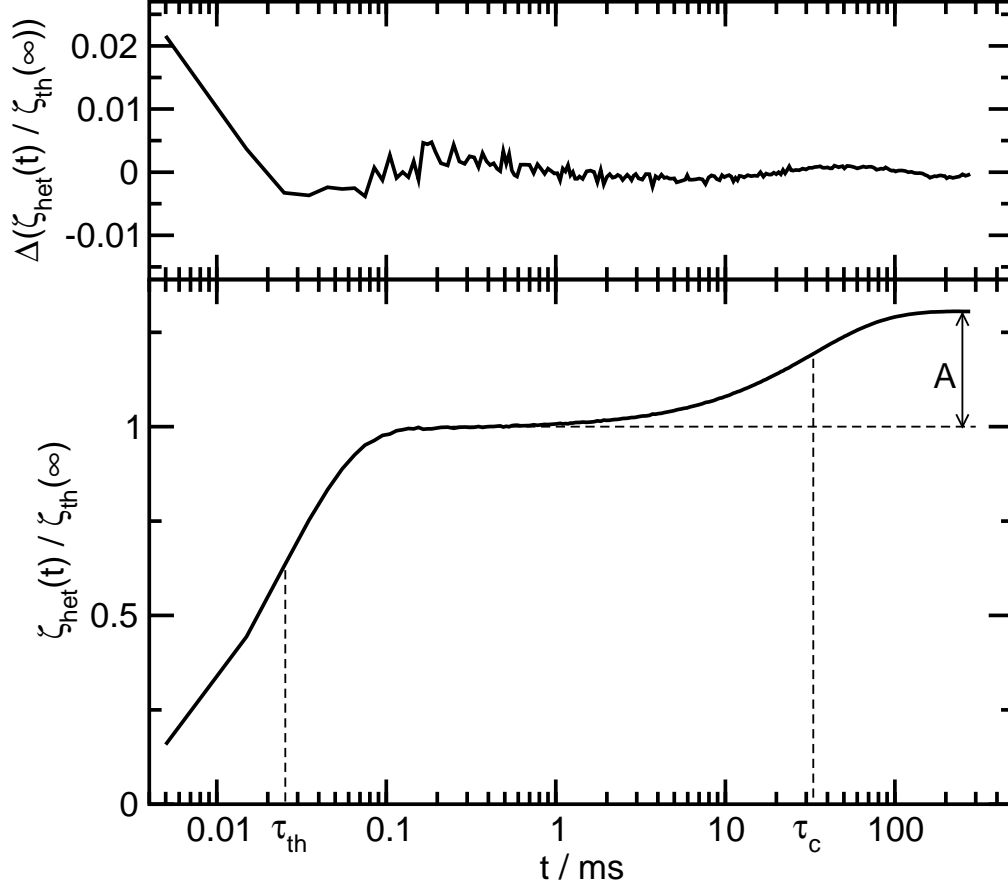
$$\xi_{\text{het}}(t) = 1 - \exp(-t/\tau_{\text{th}}) - \left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)_{p,T} \left(\frac{\partial n}{\partial T}\right)_{p,c}^{-1} S_T c(1-c) (\tau_c - \tau_{\text{th}})^{-1} \times [\tau_c (1 - \exp(-t/\tau_c)) - \tau_{\text{th}} (1 - \exp(-t/\tau_{\text{th}}))]. \quad (4.1.1)$$

Der Soret-Koeffizient wird aus der Amplitude  $A = (\partial n/\partial c)_{p,T} (\partial n/\partial T)_{p,c}^{-1} S_T c(1-c)$  des zweiten Anstiegs gewonnen (siehe Abbildung 4.2). Die Relaxationszeiten  $\tau_c$  und  $\tau_{\text{th}}$  sind mit dem Diffusionskoeffizienten  $D$  sowie der thermischen Diffusivität  $D_{\text{th}}$  verknüpft [23]. Es gilt  $\tau_c = (q^2 D)^{-1}$  und  $\tau_{\text{th}} = (q^2 D_{\text{th}})^{-1}$ . Dabei ist  $q$  der Betrag des Gittervektors, der durch  $q = 4\pi\lambda_w^{-1} \sin(\theta/2)$  definiert ist [105]. Mit einem Aufbau ist es dadurch bequem möglich, die thermische Diffusivität  $D_{\text{th}}$ , den Massendiffusionskoeffizienten  $D$  und den Soret-Koeffizienten  $S_T$ , sowie daraus den Thermodiffusionskoeffizienten  $D_T$  zu bestimmen, solange die Kontrastfaktoren  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  und  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  bekannt sind. Deren Bestimmung wird im Folgenden erläutert.

### 4.1.2 Messung der Kontrastfaktoren

In der Literatur [23, 116] wird beschrieben, wie die interferometrische Bestimmung von  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  sowie die Bestimmung von  $(\partial n/\partial c)_{p,T}$  mit Hilfe eines Abbe-Refraktometers erfolgt.

Ab einer bestimmten (von der Molmasse des Polymers abhängigen) Konzentration sind Messungen des Brechungsindex im Abbe-Refraktometer aufgrund der großen Viskosität nicht mehr möglich. Daher wurden die Kontrastfaktoren durch folgende alternative Methode bestimmt.



**Abbildung 4.2:** Die untere Teilabbildung zeigt beispielhaft eine auf das thermische Signal normierte, logarithmisch zusammengefasste TDFRS-Messung von Polystyrol ( $90 \text{ kg mol}^{-1}$ ) in Toluol mit  $c_{\text{PS}} = 0.01$  bei  $T = 30^\circ\text{C}$ .  $\tau_{\text{th}}$  und  $\tau_c$  kennzeichnen die charakteristischen Zeiten für den thermischen bzw. den Konzentrationsanstieg. Auf der vertikalen Achse ist die auf das thermische Signal normierte heterodyne Beugungseffizienz aufgetragen. Das obere Bild zeigt die Residuen der Anpassung der logarithmisch zusammengefassten Messdaten mit der Arbeitsgleichung (4.1.1).

Der Brechungsindex  $n(c, T)$  wird zunächst als Polynom dargestellt:

$$n(c, T) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} a_{kl} c^k \vartheta^l \quad (4.1.2)$$

mit  $\vartheta = T - T_0$ , wobei  $T_0$  eine Referenztemperatur ist (im Allgemeinen Raumtemperatur). Der erste Koeffizient ist  $a_{00} = n(c = 0, T = T_0)$ . Nun wird der Brechungsindex  $n(c, T_0)$  soweit es die Konzentration zulässt mit dem Abbe-Refraktometer gemessen. Durch interferometrische Messungen bei festen Konzentrationen  $c_0$  erhält man das Brechungsindexinkrement  $(\partial n / \partial T)_{p, c_0}$  und durch Integration

$$n(c_0, T) = \int_{T_0}^T (\partial n / \partial T)_{p, c=c_0} dT + n(c_0, T_0) \quad (4.1.3)$$

den Brechungsindex  $n(c_0, T)$  bei Temperaturen  $T \neq T_0$ .

Dieses Verfahren führt man mit ausreichend Messungen durch, wodurch eine Bestimmung des Brechungsindex  $n(c, T)$  im gesamten Parameterraum möglich ist. Ist die Koeffizientenmatrix  $a_{ik}$  durch eine Anpassung der Messdaten bekannt, können die Brechungsindexinkremente durch Differenzieren direkt angegeben werden. Um die Genauigkeit der Messmethode weiter zu verbessern, wurde auch Literaturdaten von Rauch [103] zu eigenen Messdaten hinzugefügt.

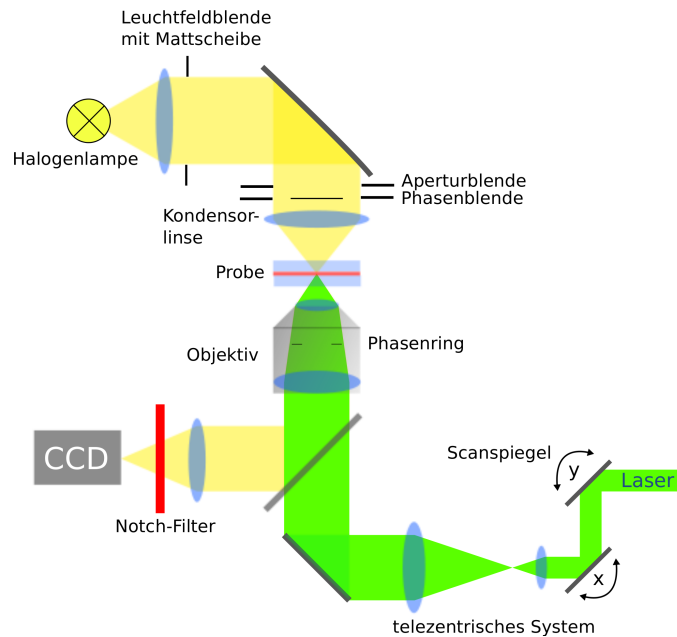
Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass a priori nicht klar ist, bis zu welcher Ordnung Terme in  $c$  und  $\vartheta$  berücksichtigt werden müssen. Für die meisten organischen Mischungen wird die Temperaturabhängigkeit ausreichend glatt verlaufen, um eine Anpassung mit einem Polynom zweiten Grades mit Fehlern unterhalb der Messgenauigkeit zu erlauben. Dies stellt aber keine allgemein gültige Regel dar. So sind wässrige Systeme im Bereich  $T = 0^\circ\text{C} - 4^\circ\text{C}$  pathologisch und zeigen aufgrund der Dichteanomalie des Wassers ein Verhalten, dass eine einfache Entwicklung oder auch Parametrisierung des Brechungsindex unmöglich macht.

Die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindex ist im allgemeinen (auch für „einfache“ organische Systeme) komplizierter. Sie kann nicht durch eine Taylorreihe in der Nähe von zum Beispiel  $c_0 = 0$  dargestellt werden, denn am Punkt  $c = 1$  verliert das Argument der lokalen Umgebung seine Gültigkeit. Dies hat zur Folge, dass höhere Potenzen im Gegensatz zum eigentlichen Verständnis einer Taylorentwicklung wieder wichtig werden. Dieser Effekt kann nur beseitigt werden, wenn die Entwicklungskoeffizienten ausreichend schnell klein werden. Dies ist aber ohne Vorwissen nicht zu sagen.

## 4.2 Mikroskop

Der verwendete Aufbau zur Untersuchung der Kolloiddynamik besteht aus einem invertierten Lichtmikroskop (*Olympus IX71*), einem Laser (Coherent Verdi-V5,  $\lambda =$





**Abbildung 4.3:** Skizze des verwendeten Mikroskopaufbaus

532 nm) sowie einer CCD-Kamera (*PCO pixelfly*). Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.3 zu sehen.

Der Laser wird über ein telezentrisches System (Linsen bester Form,  $f_1 = 70$  mm und  $f_2 = 150$  mm) aufgeweitet. Zusammen mit zwei Spiegeln auf Galvanometer Scannern ermöglicht das telezentrische System, die volle numerische Apertur des Objektivs auszunutzen und bei Bedarf, den Laserstrahl ohne Intensitätsverluste in der Probe bewegen zu können.

Der Phasenring im Objektiv sowie die dazugehörige Ringblende im Kondensor werden ausschließlich im Phasenkontrastmodus benötigt und werden bei Hellfeldaufnahmen aus dem Strahlengang entfernt. Um die Kamera vor fokussiertem Laserlicht zu schützen, wird der an den Küvettenwänden reflektierte und gestreute Strahlenteil durch einen Notchfilter (*AHF*, F40-531) geblockt.

Aufgrund der geringen Abmessungen der Kolloide mussten Vergrößerungen verwendet werden, die zum einen die Nanoteilchen ausreichend groß abbilden, zum anderen aber das Gesichtsfeld nicht zu stark einschränken. Objektive mit vierzigfacher Vergrößerung haben sich als praktikabel herauskristallisiert; sowohl das Hellfeld- (*Olympus* LUCPLFLN 40X), als auch das Phasenkontrastobjektiv haben diese Vergrößerung (*Olympus* LCACHN 40XPHP).

Die Justierung des Aufbaus besteht zunächst darin, den Laser als Parallelstrahl ins Objektiv einzukoppeln. Dazu wird über die Kamera, die sich am Trinokulartubus befindet, aufgrund der Deckglaskorrektur des Objektivs auf die Oberseite einer Glasplatte fokussiert und die Linsen des telezentrischen Systems so in den Strahl-

lengang gebracht, dass der Durchmesser des Laserspots minimal wird. Damit ist sichergestellt, dass der Laser beugungsbegrenzt abgebildet wird. Anschließend wird die zu vermessende Probe in den Probenhalter eingesetzt und auf die gewünschte Stelle fokussiert. Nach Einstellen der Köhlerschen Beleuchtung [117] wird für Phasenkontrastaufnahmen die Ringblende mit dem Phasenring zur Deckung gebracht. So erreicht man, sowohl für den Laser als auch für das Durchlicht eine optimale Abbildung zu erhalten.

Soll mit einem aufgeweitetem Laserspot in der Probe gearbeitet werden, kann zum Beispiel der Abstand der Linsen im telezentrischen System verstellt oder alternativ eine weitere Linse in den Strahlengang gebracht werden. Der offensichtliche Nachteil ist, dass in diesem Fall weder bekannt ist, welchen Durchmesser der Laserspot in der Fokalebene hat noch welche Intensität in die Probe eingekoppelt wird, da bei einer Höhenverstellung des Objektivs zum Fokussieren der divergente Laserstrahl an einer anderen Stelle auf die Rückseite des Objektivs trifft.

Daher wird auf folgendes Verfahren zurückgegriffen: der Laserstrahl wird wie oben erläutert parallel in das Objektiv eingekoppelt. Wird das Objektiv jetzt in der Höhe verstellt, wird eine andere Fokalebene auf der Kamera abgebildet, aber die Abbildung des Laserstrahls ist immer noch beugungsbegrenzt. Um wieder in die „richtige“ Fokalebene zu gelangen, muss die Position der Kamera geändert werden. Auch dieses Verfahren ist nicht völlig problemlos, denn die Objektive sind in ihrer Abbildungsqualität darauf optimiert, die Fokalebene abzubilden. Durch das Verschieben der Kamera treten aber Fehler wie Astigmatismus und sphärische Abberation durch eine falsche Deckglaskorrektur zu Tage.

Die Vergrößerung des Mikroskops lässt sich mit einer Mikrometerskala, bei der in definierten Abständen schwarze Streifen bekannter Breite auf eine Glasplatte aufgebracht sind, ermitteln und ergab für diesen Aufbau bei Verwendung eines 40-fach-Objektivs einen Wert von  $0.116 \mu\text{m}/\text{Pixel}$ .

### 4.2.1 Bildentstehung

#### 4.2.1.1 Hellfeld

Die Bildentstehung in einem Hellfeldmikroskop kann nach Ernst Abbe durch Beugung und Interferenz erklärt werden. Das Objektiv sammelt je nach numerischer Apertur  $A$  unterschiedlich viele Beugungsordnungen auf und bildet diese in der Fokalebene als reelles Bild ab. Dieses Bild entspricht der Fouriertransformierten der Probe. Das Auflösungsvermögen ist daher direkt mit der numerischen Apertur verknüpft, denn je mehr Beugungsordnungen, also Fourierkomponenten, zur Bildgebung zur Verfügung stehen, umso mehr Details können dargestellt werden. Durch eine gezielte Manipulation der Fourierkomponenten kann das resultierende Bild zum Beispiel zur Kontraststeigerung verbessert werden.

#### 4.2.1.2 Dunkelfeld und schiefe Beleuchtung

Wie bereits oben erwähnt, können durch gezielte Manipulationen der Fourierkomponenten, die zur Bildentstehung beitragen, Kontrast und gewünschte Informationen besonders hervorgehoben werden. In der Dunkelfeldmikroskopie wird die nullte Fourierkomponente ausgeblendet, die erwartungsgemäß im Hellfeld den Hauptanteil an der Bildhelligkeit hat, ohne jedoch Informationen zu übermitteln. Dadurch treten besonders die Strukturen im Bild hervor, die höhere Fourierkomponenten besitzen, also Kanten und kleine, stark streuende Strukturen wie Nanopartikel, die im Hellfeld aufgrund ihrer geringen Absorption nicht sichtbar wären.

Alternativ können auch nur die positiven Fourierkomponenten ausgeblendet werden: diese Methode nennt sich schiefe Beleuchtung. Hierbei treten Kanten besonders kontrastreich hervor, allerdings erhält man einen Intensitätsgradienten, so dass das Bild eine reliefartige Struktur bekommt.

#### 4.2.1.3 Phasenkontrast

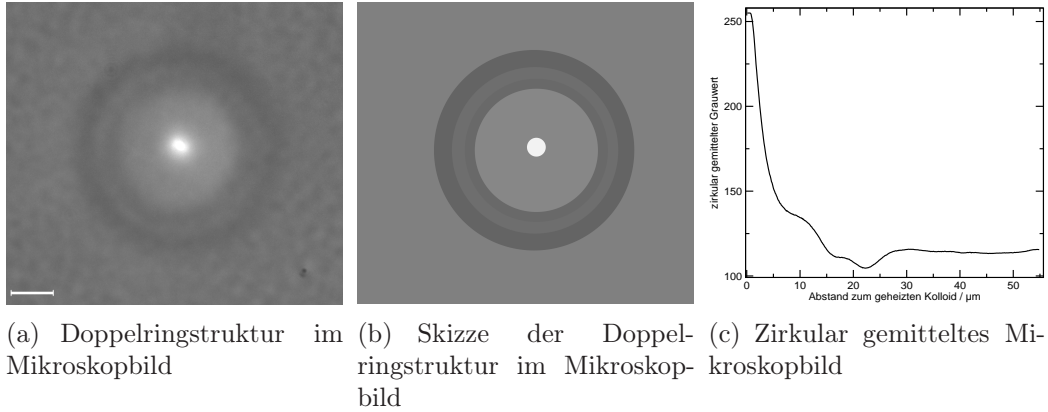
Selbst durch die Erhöhung der partiellen Kohärenz der Beleuchtung durch Verkleinern der Aperturblende im Kondensor können häufig schwach absorbierende Proben nicht mit ausreichendem Kontrast sichtbar gemacht werden. Wenn auch die schiefe Beleuchtung keine gewünschte Verbesserung bringt oder sie aufgrund ihrer Nachteile bei der Bildentstehung nicht angewendet werden kann, bietet der Phasenkontrast nach Frederik Zernike entscheidende Vorteile [118]. Hierbei wird in den Beleuchtungsstrahlengang eine Ringblende eingebracht, die die Aperturblende ersetzt. Das Licht trifft als Hohlkegel auf die Probe, wird gebrochen und erhält durch die Phasenobjekte eine Phasenverschiebung. Diese wird durch eine in der rückwärtigen Fokusebene des Objektivs befindliche Phasenplatte, die dem Bild der Ringblende entspricht, in eine Amplitudenmodulation umgewandelt. Das gestreute Licht geht zum Großteil an der Phasenplatte vorbei und trägt durch Interferenz mit dem restlichen Licht zur Bildentstehung bei. Zusätzlich zur Phasenplatte sorgt ein Neutralsichtfilter dafür, die Intensität des direkten Lichtes (das deutlich stärker ist als das gestreute) zu reduzieren und damit den Kontrast weiter zu erhöhen.

Betrachtet man eine einfallende Welle, die durch die Probe eine Phasenverschiebung  $\varphi$  erfährt, so kann die phasenmodulierte Welle geschrieben werden als [119]:

$$E_{PM} = E_0 \sin(\omega t + \varphi) = E_0 \sin(\omega t) \cos \varphi + E_0 \cos(\omega t) \sin \varphi. \quad (4.2.1)$$

Obwohl nicht streng notwendig [120], beschränkt man sich typischerweise auf kleine Phasenverschiebungen. So bewirkt eine Phasenverschiebung um  $\pi/2$  (negativer Phasenkontrast) eine Umwandlung des phasenmodulierten Feldes in ein amplitudenmoduliertes:

$$E_{AM} = E_0 (1 + \varphi) \sin(\omega t). \quad (4.2.2)$$



**Abbildung 4.4:** Phasenkontrastaufnahme einer vermeintlichen Doppelringstruktur um ein geheiztes Kolloid in einer kritischen Probe aus Polydimethylsiloxan/Polyethylmethylsiloxan. Aufgrund der starken Konzentrationsverschiebung und dem damit verbundenen großen Kontrast ist das Kolloid selbst nicht zu sehen. Die Skala entspricht  $10\mu\text{m}$ . Die rechte Abbildung zeigt die zirkuläre Mittelung des linken Bildes mit dem Kolloid als Mittelpunkt.

Da die meisten realen Proben nicht reine Phasen- oder reine Absorptionsobjekte sind, gibt Riesenberg [119] eine verbesserte Gleichung für die Bildintensität an:

$$I = 1 + p^2 + t^2 - 2p(\cos \varphi + t \sin \varphi), \quad (4.2.3)$$

wobei  $p^2$  die Transmittivität des Objektes und  $t^2$  die Transmittivität der Phasenplatte sind. An dieser Gleichung kann auch direkt abgelesen werden, dass für positive Phasenobjekte die Umgebung heller erscheint; allerdings tritt bei einem Grenzwinkel  $\varphi_g$  eine Invertierung des Kontrastes auf (für negative Phasenobjekte gilt analog das gleiche). Dieser Effekt ist bei Goldkolloiden aufgrund ihres komplexen Brechungsindex gut zu beobachten.

### 4.2.2 Bildinterpretation

Bei der Gewinnung von Messdaten mit einem mikroskopischen Aufbau ist es wichtig, sich der Möglichkeit und Relevanz von Artefakten im Bild bewusst zu sein, um eine fälschliche Interpretation der Daten zu verhindern. So tragen natürlich nicht nur die Fokalebene alleine, sondern auch Ebenen von unter- und oberhalb zum Bild bei. Eine detektierte Struktur muss demnach nicht zwangsläufig tatsächlich dem entsprechen, was im Bild zu sehen ist. Zur Verdeutlichung sei auf Abbildung 4.4 verwiesen, das einen vermeintlichen Doppelring in der Frühphase der Entmischung einer kritischen Probe aus PDMS/PEMS um ein immobilisiertes geheiztes Goldkolloid errahnen lässt. In Wirklichkeit ist dieser Ring wenige Mikrometer oberhalb der Fokalebene entstanden, wie durch Verschieben des Fokus ermittelt werden konnte.

Neben den sofort einleuchtenden Fehlinterpretationen durch Beiträge aus Nicht-Fokalebene kommt es aber auch durch andere Effekte zu unerwünschten Abbildungen. Diese sollen hier in Kürze besprochen werden.

Die sogenannten Becke-Linien erscheinen, wenn eine Probe mit unterschiedlichem Brechungsindex als das umgebende Medium abgebildet wird (z. B. Quarzglaskugel in Immersionsöl). Da die Kugel aufgrund des Brechungsindexunterschieds als Linse wirkt, entstehen helle Linien am Rand der Kugel, die durch die Linsenwirkung beim Defokussieren besonders hervortreten [121]. Dieser eigentlich zu unterdrückende Effekt wird in der Mineralogie zur Bestimmung des Brechungsindex von Mineralien benutzt, wird aber auch zur Untersuchung der spinodalen Entmischung im Hellfeld [122] oder zur Bestimmung von Transportkoeffizienten in binären Mischungen benutzt [123].

Die schiefe Beleuchtung, bei der die positiven Fourierkomponenten ausgeblendet werden, stellt für viele kontrastschwache Proben eine Möglichkeit dar, Informationen zu gewinnen. Nachteilig wirkt aber Streulicht und eine Bildinterpretation wird durch die reliefartige Struktur des Bildes erschwert. Diese Art von Artefakten tritt auch systembedingt im differentiellen Interferenzkontrast auf. Dort können sie über Hilberttransformationen eliminiert werden.

Im Dunkelfeld machen sich Fehler insbesondere dadurch bemerkbar, dass Ränder von Strukturen deutlich hervortreten, während homogene Strukturen immer noch unsichtbar bleiben. Sind in Proben Teilchen mit einer starken Größenverteilung vorhanden, überstrahlen die größeren häufig die kleineren. Aus der Farbcharakteristik der Streustrahlung lassen sich nur Rückschlüsse auf die Probe ziehen, wenn ein Modell für die Wellenlängenabhängigkeit der Streuung vorhanden ist. Darüber hinaus ist häufig die numerische Apertur der Aufbauten herabgesetzt, um den Lichtkegel des Primärstrahls am Objektiv vorbei führen zu können. Außerdem müssen hohe Ansprüche an die Sauberkeit sowohl der Probe als auch des Strahlengangs gestellt werden, da sonst Unschärfebeiträge zum Bild von Elementen außerhalb des Fokus ungewollte Strukturen vortäuschen können.

Bei der Untersuchung von Goldkolloiden im Phasenkontrast gibt es intensive Artefakte: zum einen entsteht ein starker Halo um das Teilchen, dessen Intensität von der Objektgröße, der Breite des Phasenrings und natürlich auch vom Brechungsindexunterschied zwischen Objekt und Umgebung abhängt. Zum anderen kommt es durch die starke Absorption zu einer Kontrastinvertierung weil das Licht zu stark zurückgehalten wird. Im Phasenkontrast bewirken Grenzflächen großer Brechungsindexunterschiede, dass die Ringblende und der Phasenring nicht mehr übereinander liegen (Linseneffekt), was die Qualität der Abbildung weiter verschlechtert.

### 4.3 Proben

Im Rahmen dieser Arbeit kamen verschiedene polymere Proben sowie Lösungsmittel zum Einsatz. Für die Messungen der Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten im System Polystyrol/Toluol wurde ein Polystyrol mit der Molmasse  $M_w = 90\,113\text{ g mol}^{-1}$  und einer Polydispersität von 1.01 verwendet. Dieses wurde am Lehrstuhl MCII der Universität Bayreuth synthetisiert.

Für die Untersuchungen im Lichtmikroskop standen neben einer Probe mit  $M_w = 17\,770\text{ g mol}^{-1}$  und  $\text{PDI} = 1.033$ , die ebenfalls am Lehrstuhl MCII der Universität Bayreuth synthetisiert wurde auch eine kommerziell bei *PSS Mainz* erworbene PS-Probe mit  $M_w = 16\,800\,000\text{ g mol}^{-1}$  bei einer Polydispersität von 1.33 zur Verfügung. Alle verwendeten Polymere wurden mittels GPC charakterisiert.

Das verwendete Lösungsmittel war Toluol p.a. (*Merck*,  $\geq 99.9\%$ ) sowie Toluol p.a. (*Sigma Aldrich*,  $\geq 99.8\%$ , wasserfrei).

Die Goldkolloidsuspension wurde bei *Plano Wetzlar* erworben; der Hersteller ist *British Biocell International* (Batch-Nummer 13834). Die Kolloide haben nach Herstellerangaben einen Durchmesser von 253.6 nm. Der Fehler des Durchmessers wird als Variationskoeffizient  $CV < 10\%$  angegeben. Die Teilchenzahlkonzentration in der Suspension ist  $\varsigma = 3.6 \times 10^8\text{ ml}^{-1}$ , was durch  $c = \varsigma V_{\text{Au}} \rho_{\text{Au}}$  in einen Massenbruch von  $c = 5.7 \times 10^{-5}$  umgerechnet werden kann. Dabei ist  $V_{\text{Au}} = 4\pi R^3/3$  das Volumen eines Goldkolloids und  $\rho_{\text{Au}}$  die Dichte von Gold.

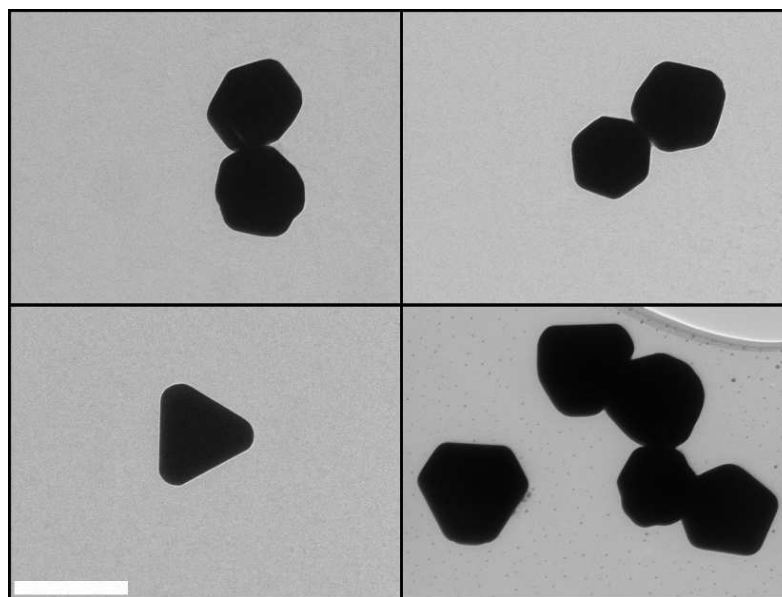
Die Größenverteilung wurde zur Kontrolle durch Transmissionselektronenmikroskopie überprüft, da ihre Größe unterhalb des Auflösungsvermögen eines Lichtmikroskops liegt. Die Aufnahmen zeigen, dass die Kolloide vielfältige Formen (Kugeln, Ellipsoide, Würfel, Pyramiden) haben (siehe Abbildung 4.5). Die Abmessungen wurden bestimmt, in dem jeweils der größte und kleinste Durchmesser der Teilchen bestimmt wurde. Da die Kolloidkonzentration in der Lösung recht gering ist, standen nur knapp 70 Messwerte zur Verfügung. Die Auswertung ergab, dass die Teilchen als Ellipsoide angenähert werden können. Die doppelte Länge der großen Halbachse beträgt  $a = (297 \pm 27)\text{ nm}$ , die der kleinen Halbachse  $b = (277 \pm 29)\text{ nm}$ . Die Werte weichen von der Herstellerangabe  $(250 \pm 25)\text{ nm}$  bedeutend ab. Da nicht ersichtlich ist, wie der Hersteller diesen Wert bestimmt hat, werden die aus den TEM-Messungen ermittelten herangezogen.

Zur Berechnungen des Diffusionskoeffizienten muss nun auch ein hydrodynamischer Radius eines Ellipsoiden eingesetzt werden. Dieser kann nach He und Niemeyer [124] für prolate Teilchen durch

$$R_H = \frac{\sqrt{a^2 - b^2}}{\ln\left(\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b}\right)} \quad (4.3.1)$$

berechnet werden. Es ergibt sich mit den obigen Werten  $R_H = (142 \pm 11)\text{ nm}$ .





**Abbildung 4.5:** Transmissionselektronenmikroskopie-Aufnahmen von eingetrockneten Goldkolloiden der verwendeten Suspension. Die Skala links unten entspricht 300 nm.

Dieser Wert liegt, wie nicht anders zu erwarten war, nahe am arithmetischen Mittelwert.

### 4.3.1 Präparation

Die Präparation der Proben erfolgte nach folgendem Schema: in einem gereinigten Schraubdeckelglas wurden die gewünschten Mengen Polystyrol abgewogen (*Sartorius* BP 210 D, Genauigkeitsklasse I (1 mg)) und mit Toluol auf die entsprechenden Konzentrationen verdünnt. Ein Rührfisch sorgte auf einem Magnetrührer bei geringen Drehzahlen ( $20 \text{ min}^{-1}$ ) für eine gleichmäßige Durchmischung. Insbesondere die konzentrierten Lösungen wurden eine Woche auf dem Magnetrührer belassen, um eine homogene Konzentration der Proben sicherzustellen. Eine Erhöhung der Diffusionskonstanten durch Lagerung bei erhöhten Temperaturen ist wenig zweckmäßig, da ein Auseinanderbrechen der langen Polymerketten thermisch aktiviert und damit wahrscheinlicher ist. Ebenso stellen hohe Drehzahlen ein vermeidbares Risiko dar, die Ketten durch Scherkräfte zu zerreißen.

Aufgrund der stark ansteigenden Viskosität bei höheren Konzentrationen mussten für die TDFRS-Messungen bei  $c \geq 0.5$  die Konzentrationen sowohl in den Durchflussküvetten für die TDFRS-Messung (*Hellma* Durchflussküvette 170-046-QS, Schichtdicke  $200 \mu\text{m}$ ) selbst als auch die Küvetten für die  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ -Messung (*Starna* Standard-Rechteckküvette 21/Q/10) in den Küvetten eingetrocknet wer-

den. Dazu wurde eine Stammlösung mit noch handhabbarer Konzentration in die Küvetten gefüllt und diese dann im Vakuumschrank so lange verwahrt, bis die gewünschte Konzentration erreicht war. Für die TDFRS-Messungen musste dafür eine Spektroskopie-Küvette (*Hellma*, Schichtdicke 1 mm) verwendet werden.

Für Messungen im Mikroskop kamen verschiedene Küvetten zum Einsatz: zum einen demontierbare Küvetten aus Quarzglas mit den Schichtdicken 100  $\mu\text{m}$  sowie 200  $\mu\text{m}$  von *Hellma* (106-QS).

Da ladungsstabilisierte Goldkolloide nicht in Toluol löslich sind [125], und daher auch kein Phasentransfer durchgeführt werden kann, wurde folgendes Vorgehen angewandt, um die Goldkolloide in die Polymerlösung zu transferieren: auf einem Glasplättchen einer demontierbaren Küvette aus Quarzglas wurde eine kleine Menge der Polymerlösung aufgebracht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde auf den Polymerfilm eine Tropfen der Kolloidlösung gegeben. Durch Sedimentation lagerten sich die Teilchen an der Grenzfläche an. Kurz vor dem vollständigen Verdampfen wurde die restliche Suspension mit einem trockenen Linsenreinigungstuch aufgenommen. Dadurch befanden sich zahlreiche Kolloide, allerdings deutlich verdünnt im Vergleich zur Konzentration der reinen Suspension, auf dem Polymerfilm. Danach konnte die Küvette mit der Polymerlösung befüllt und verschlossen werden. Das Lösungsmittel diffundierte in den eingetrockneten Polymerfilm. Im Ergebnis konnten die Kolloide somit in die Polymerlösung überführt werden. Ganz offensichtlich ist, dass diese nicht mehr stabil sein können. Aufgrund der stark verringerten Teilchenkonzentration stellte das im Allgemeinen aber kein Problem dar, da innerhalb der Messzeit die Kolloide keine Aggregationspartner gefunden haben.



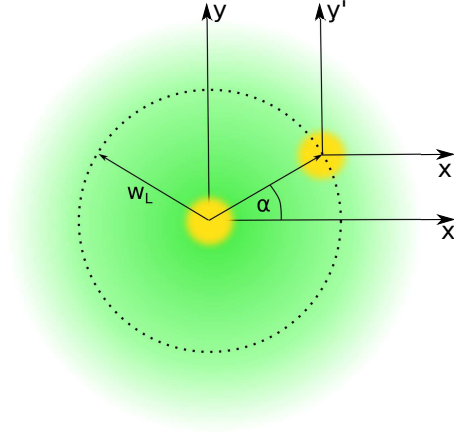
## 5 Ergebnisse

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die Ergebnisse vorgestellt. Dabei handelt es sich konkret zunächst um die Beschreibung des Temperaturfeldes geheizter Kolloide unter realen Bedingungen sowie um Simulationen, die ein besseres Verständnis der Diffusionskoeffizientenbestimmung aus gemessenen Trajektorien ermöglichen sollen. Die darauf folgenden Kapitel über die Käfigbildung in Polystyrol/Toluol- und Pullulan-Wasser-Mischungen und über die photothermische Deformation eines Polystyrol-Netzwerkes folgen in weiten Teilen den Veröffentlichungen [126] und [127]. Zur Beschreibung der Käfigbildung um ein geheiztes Kolloid in Polystyrol/Toluol-Mischungen werden die Transportkoeffizienten der Lösung benötigt. Diese wurden, soweit wie nötig, mittels einer transienten holographischen Methode bestimmt und mit bereits bestehenden Messwerten abgeglichen. Anschließend wird die Parametrisierung des Soret-Koeffizienten diskutiert, die zur Berechnung des stationären Konzentrationsfeldes um ein geheiztes Kolloid benötigt wird. Neben diesem Konzentrationsfeld an sich wird auch die Viskosität der Polymerlösung und die Diffusion eines Tracerteilchens in diesem Feld erörtert. Die Verwendung vergleichsweise großer Kolloide als Tracerteilchen für die Dynamik eines verschlauften Polymernetzwerkes unter dem Einfluss thermophoretischer Wechselwirkung ist der letzte Teil dieses Kapitels.

Es sei, um Missverständnisse zu vermeiden, darauf hingewiesen, dass in diesem Kapitel, soweit es nicht anders vermerkt ist, die Bezeichnung „Konzentration“ im Sinne des Polymermassenbruches zu interpretieren ist.

### 5.1 Das Temperaturfeld geheizter Kolloide unter realen Bedingungen

In Kapitel 3.2.2 wurde erörtert, wie das Temperaturfeld eines isolierten, geheizten Kolloids beschrieben werden kann. Diese idealen Bedingungen sind in der Realität



**Abbildung 5.1:** Zwei Goldkolloide an verschiedenen Positionen  $r = 0$  (Mitte) und  $r = w_L$  (rechts) im Laserprofil absorbieren unterschiedliche viel Leistung.

nicht immer anzutreffen. Daher wird in diesem Kapitel diskutiert, welche Abweichungen auftreten können.

Zunächst ist dabei zu berücksichtigen, dass die genaue Temperaturerhöhung aufgrund von absorbierter Laserstrahlung davon abhängig ist, wo genau innerhalb des Laserprofils sich das Kolloid befindet. Für den Fall eines fokussierten Laserstrahls werden im Folgenden die Temperaturverteilungen um das geheizte Kolloid für zwei verschiedene Positionen innerhalb des Profils berechnet. Abbildung 5.1 skizziert die Berechnung. Die Intensität des Laserstrahl sei durch

$$I(x) = I_0 \exp \left( -2 \frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{w_L^2} \right) = \frac{2}{\pi w_L^2} \exp \left( -2 \frac{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}{w_L^2} \right) \quad (5.1.1)$$

gegeben. Für eine beliebige Position des Intensitätsmaximums erhält man in ebenen Polarkoordinaten durch die Transformationen  $x = r \cos \varphi$ ,  $y = r \sin \varphi$ ,  $x_0 = r' \cos \alpha$  und  $y_0 = r' \sin \alpha$

$$I(r, \varphi) = \frac{2}{\pi w_L^2} \exp \left( -\frac{2}{w_L^2} (r^2 + r'^2 - 2rr' \cos(\varphi - \alpha)) \right) \quad (5.1.2)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann  $\alpha = 0$  gesetzt werden.

Im ersten Fall soll sich das Teilchen genau am Ort der maximalen Intensität ( $r' = 0$ ) befinden. Die Intensität, die das Kolloid trifft, berechnet sich dann in ebenen Polarkoordinaten aus dem Integral

$$I_{\text{abs}}^{(1)} = \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{2}{\pi w_L^2} \exp \left( -\frac{2r^2}{w_L^2} \right) r dr d\varphi \quad (5.1.3)$$

Im zweiten Fall, wenn sich das Teilchen gerade im Abstand  $r' = w_L$  vom Intensitätsmaximum befindet, erhält man

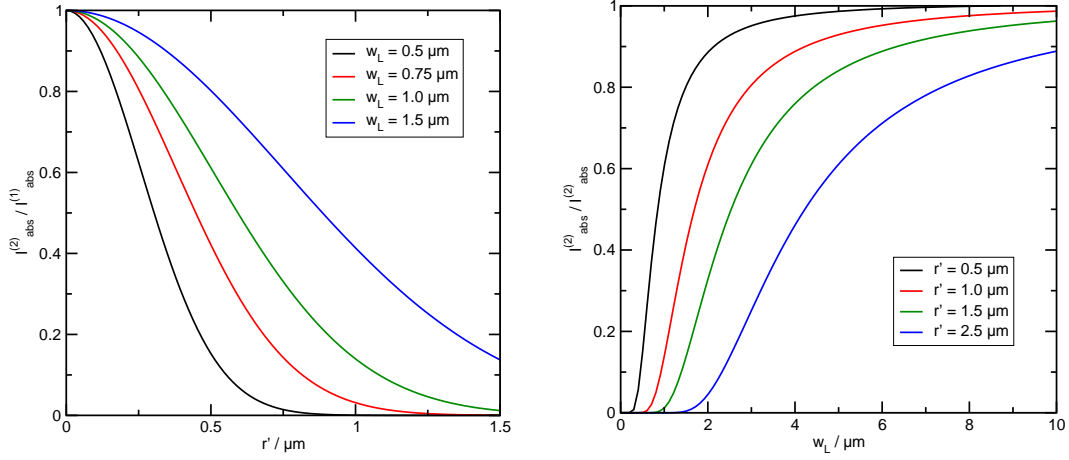
$$I_{\text{abs}}^{(2)} = \int_0^R \int_0^{2\pi} \frac{2}{\pi w_L^2} \exp\left(-\frac{2}{w_L^2} (r^2 + w_L^2 - 2w_L r \cos \varphi)\right) r dr d\varphi \quad (5.1.4)$$

Für den Fall eines fokussierten Laserstrahls ( $w_L = 0.5 \mu\text{m}$ ) erhält man für ein Teilchen mit dem Radius  $R = 125 \text{ nm}$  durch numerische Auswertung der Integrale

$$\frac{I_{\text{abs}}^{(2)}}{I_{\text{abs}}^{(1)}} \approx 0.153. \quad (5.1.5)$$

Eine Ungenauigkeit in der Position des Teilchens von  $0.5 \mu\text{m}$  macht also gut einen Faktor sechs in der absorbierten Leistung aus, die wiederum proportional zur Temperaturerhöhung ist. Insbesondere der Strahlungsdruck führt dazu, dass ein Kolloid aus seiner Ruhelage ausgelenkt wird; die Folge davon ist offensichtlich eine signifikante Änderung des Temperaturfeldes. Dieser Effekt lässt sich deutlich reduzieren, indem mit einem aufgeweiteten Laserstrahl gearbeitet wird. Abbildung 5.2 skizziert die soeben erläuterte Problematik: links ist das Verhältnis der absorbierten Laserleistungen als Funktion der Teilchenposition dargestellt. Die vier Kurven beschreiben das Verhältnis für verschiedene Laserstrahlbreiten  $w_L$ . Für divergente Laserstrahlen, das heißt große  $w_L$ , reduziert sich der Einfluss der exakten Teilchenposition. Das ist auch dem Diagramm rechts zu entnehmen: so ist bei einem auf  $10 \mu\text{m}$  aufgeweiteten Laserstrahl das Verhältnis der absorbierten Leistungen  $\approx 90 \%$ , wenn das Teilchen  $2.5 \mu\text{m}$  vom Ursprung entfernt ist.

Alle obigen Betrachtungen gelten streng genommen nur in einem unendlich ausgedehnten Medium. Bringt man ein geheiztes Kolloid in die Nähe einer Grenzfläche mit endlicher Wärmeleitfähigkeit, so ändert sich das Temperaturfeld. Die Berechnung von  $T(r)$  wird deutlich komplizierter, aber grundsätzliche Überlegungen sind durch Analogieschlüsse zur Elektrostatik zu ziehen: Da die Bestimmungsgleichung des Temperaturfeldes im stationären Fall eine Poissongleichung ist, können alle Gesetzmäßigkeiten aus der Elektrizitätslehre übernommen werden. Ein geheiztes Kolloid in der Nähe einer wärmeleitenden Grenzfläche ist analog zu einer elektrischen Ladung in der Nähe einer elektrisch leitfähigen Platte zu betrachten. Im Grenzfall der unendlich wärmeleitfähigen (elektrisch geerdeten) Platte erhält man das Temperatur- (elektrische) Feld durch die Spiegelladungsmethode [128]. Das Feld entspricht dann einem Dipolfeld, das im Fernfeld mit  $1/r^2$  abfällt und damit von der in Kapitel 3.2.2 abgeleiteten Abstandsabhängigkeit mit  $1/r$  deutlich abweicht. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Es wurde jeweils das Temperaturfeld um ein Kolloid mit  $R = 125 \text{ nm}$  berechnet, das direkt auf einer Grenzfläche ( $(x, y) = (0, 0)$ ) aufliegt. Die Differenz zwischen Oberflächentemperatur und Raumtemperatur wurde als  $(T(R) - T_0) = 100 \text{ K}$  angenommen. Befindet sich das geheizte Teilchen in einer Umgebung homogener Wärmeleitfähigkeit (auch



(a) Verhältnis der absorbierten Laserleistungen als Funktion der Teilchenposition für verschiedene Laserstrahlbreiten

(b) Verhältnis der absorbierten Laserleistungen als Funktion der Laserstrahlbreite für verschiedene Teilchenpositionen

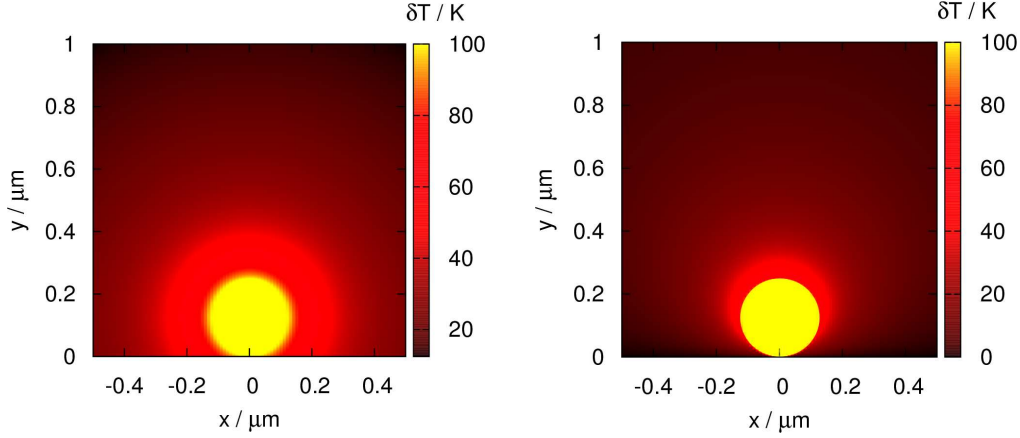
**Abbildung 5.2:** Absorbierte Laserleistungen im Verhältnis zu einem Kolloid im Zentrum des Lasers. Für den Radius des Kolloids wurde  $R = 125 \text{ nm}$  eingesetzt.

im Bereich  $y < 0$ ), so ist die Grenzfläche nicht zu bemerken. Das Temperaturfeld ist wieder analog zu einem freien Teilchen  $T(r) \propto 1/r$ . Im Fall eines thermischen Kurzschlusses, also unendlich hoher Wärmeleitfähigkeit der Grenzfläche, kann das Temperaturfeld berechnet werden, indem eine imaginäre „Spiegelladung“ mit der Oberflächentemperatur  $-T(R)$  bei  $(x'_0, y'_0) = (0, -125 \text{ nm})$  platziert wird. Das Temperaturfeld kann dann durch

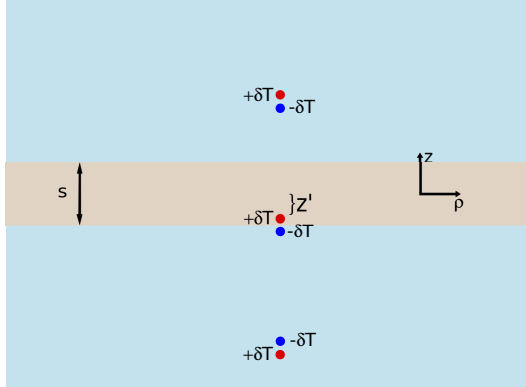
$$\begin{aligned}
 T(x, y) &= T_0 + \frac{P_{\text{abs}}}{4\pi\kappa} \left( \frac{1}{\sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x + x_0)^2 + (y + y_0)^2}} \right) \\
 &= T_0 + \frac{P_{\text{abs}}}{4\pi\kappa} \left( \frac{1}{\sqrt{x^2 + (y - y_0)^2}} - \frac{1}{\sqrt{x^2 + (y + y_0)^2}} \right) \quad (5.1.6)
 \end{aligned}$$

beschrieben werden.

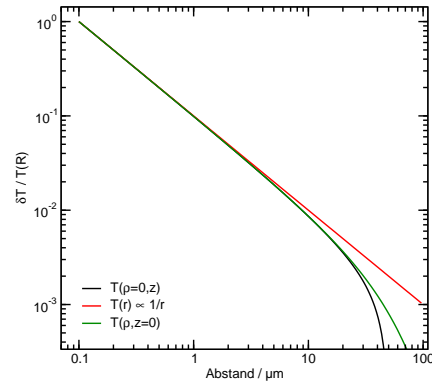
Besondere Betrachtung verdient der Fall eines Kolloids zwischen zwei Grenzflächen im Abstand  $s$ , wie es im Experiment auch durch die Küvettenwände realisiert wird (siehe Abb. 5.4(a)). Auch hier kann wieder die Spiegelladungsmethode angewendet werden. Jedoch ist zu beachten, dass die Wärmequelle auf jeder Seite der Küvettenwand eine Spiegelladung erzeugt, die wiederum auf den gegenüberliegenden Seiten gespiegelt werden müssen (analog zu zwei sich parallel gegenüberstehenden Spiegeln). Das Problem wurde in der Literatur in den sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts behandelt, wobei das Problem als elektrische Ladung in einem



**Abbildung 5.3:** Farbkodierte Darstellung der Temperaturerhöhung  $T(R) - T_0$  gegenüber der Referenztemperatur  $T_0$  um eine geheiztes Kolloid ( $R = 125 \text{ nm}$ ) in der Nähe einer Grenzfläche. Die Oberflächentemperatur wurde auf  $\delta T(R) = 100 \text{ K}$  festgesetzt. Die Grenzfläche befindet sich bei  $y = 0$ . Links: Bei konstanter Wärmeleitfähigkeit im gesamten Raum (auch für  $y < 0$ ) skaliert das Temperaturfeld wie im isolierten Fall mit  $1/r$ . Rechts: Bei thermischen Kurzschluss kann das Temperaturfeld durch die Spiegelladungsmethode berechnet werden. Für Details, siehe Text.



(a) Skizze zur Theorie der Spiegelladungsmethode für die Berechnung des Temperaturfeldes einer Wärmequelle zwischen zwei unendlich gut wärmeleitfähigen Platten.  $\delta T$  kennzeichnet die Differenz zwischen der Oberflächentemperatur  $T(R)$  und der Referenztemperatur im Unendlichen  $T_0$ . Für weitere Erläuterungen, siehe Text.



(b) Die Differenz der Temperaturfelder zur Referenztemperatur bezogen auf die Oberflächentemperatur im Spezialfall  $z' = 0$  in  $z$ -Richtung (schwarz) sowie  $\rho$ -Richtung (grün) sowie zum Vergleich einem  $1/r$ -Feld (rot).

**Abbildung 5.4:** Skizze zur Theorie der Spiegelladungsmethode (links) sowie die berechneten Felder und deren Abweichung zum Idealfall (rechts).

unendlich ausgedehnten Plattenkondensator gelöst wurde [129, 130]. Aufgrund der Symmetrie wird das Temperaturfeld jetzt in Zylinderkoordinaten angegeben:

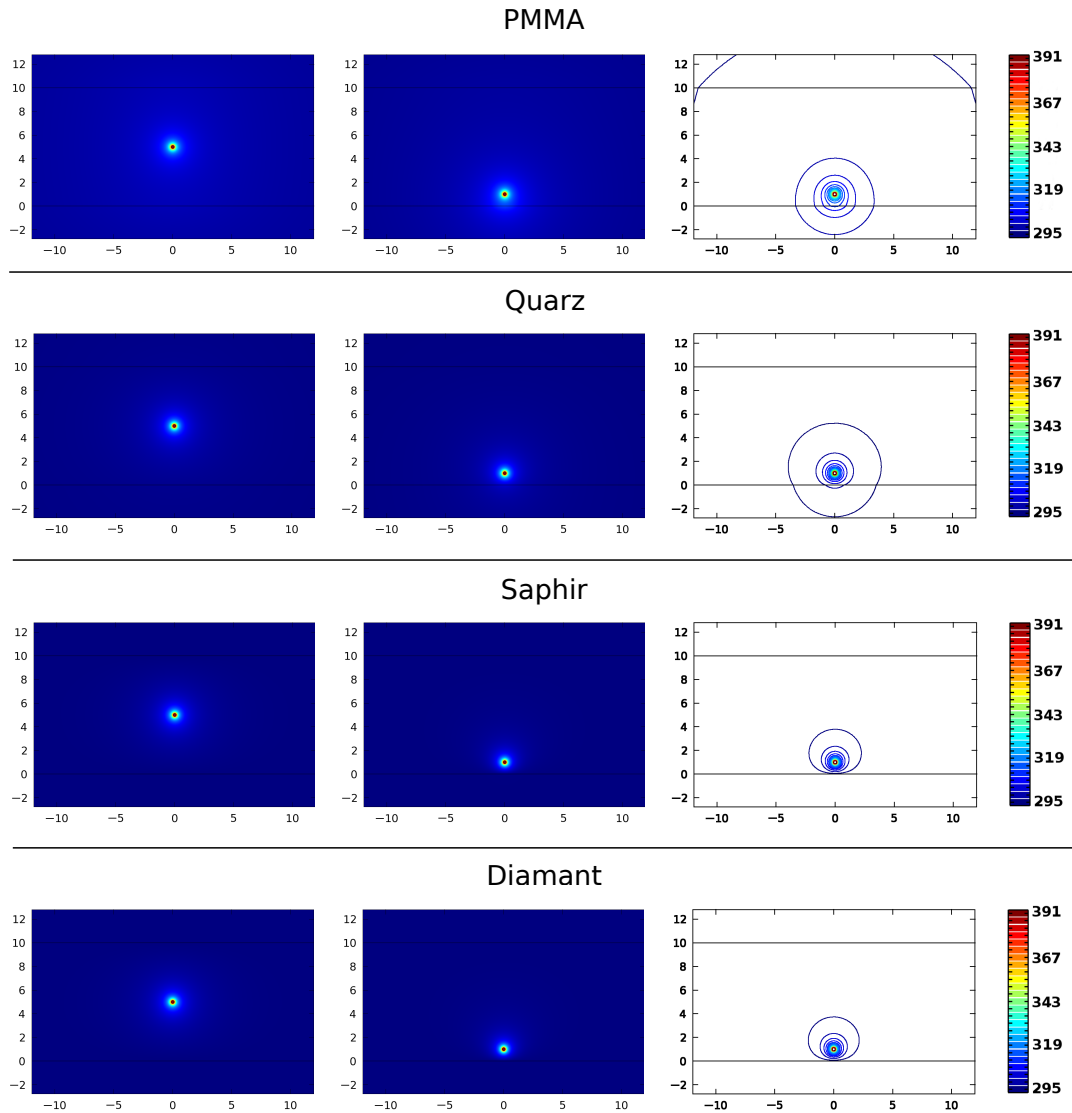
$$T(\rho, z) = T_0 + \frac{P_{\text{abs}}}{4\pi\kappa} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left( \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z - z' + 2ns)^2}} - \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z + z' + (2n+1)s)^2}} \right). \quad (5.1.7)$$

Die Koordinaten  $z$ ,  $z'$  und  $\rho$  sind wie in Abbildung 5.4(a) definiert.  $n$  ist der Index der Spiegelladung. In Abbildung 5.4(b) sind die Temperaturfelder für  $z = 0$  und  $\rho = 0$  aufgetragen, die man durch die Summation der Gleichung (5.1.7) unter Verwendung von 100 000 Summanden im Spezialfall  $z' = 0$  in einer Küvette mit der Schichtdicke  $s = 100 \mu\text{m}$  erhält. Die Abweichungen vom kugelsymmetrischen  $1/r$ -Feld werden natürlich bedeutender, je näher man den Grenzflächen kommt. Bis etwa  $10 \mu\text{m}$  Abstand sind die Abweichungen von einem  $1/r$ -Gesetz zu vernachlässigen.

Abbildung 5.5 zeigt mit COMSOL berechnete Temperaturfelder für eine realistische Küvettegeometrie (Schichtdicke  $s = 10 \mu\text{m}$ , Deckglasdicke  $200 \mu\text{m}$ , Deckglasbreite  $2 \text{ mm}$ ). Zur Verdeutlichung der obigen Aussagen wurde das Kolloid zum einen symmetrisch bezüglich der Küvettenwänden (linke Spalte), zum anderen  $1 \mu\text{m}$  von der unteren Deckglaswand entfernt positioniert (mittlere Spalte). Zur besseren Darstellung sind in der rechten Spalte die Linien konstanter Temperatur (Äquipotentialflächen) für die Berechnungen in der mittleren Spalte dargestellt. Diese Berechnungen wurden sowohl für PMMA ( $\kappa = 0.19 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , oben), das in den Experimenten dieser Arbeit verwendete Quarzglas ( $\kappa = 1.38 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , 2. von oben), als auch für das häufig wegen der guten Wärmeleitfähigkeit verwendete Saphir ( $\kappa = 40 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , 3. von oben) sowie für das Material mit der besten Wärmeleitfähigkeit, Diamant ( $\kappa = 2302 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , unten), durchgeführt. Die Temperaturdifferenz  $\delta T = T(R) - T_0$  wurde wie oben in allen Fällen auf  $100 \text{ K}$  gesetzt und für die Wärmeleitfähigkeit der Suspension (Wasser)  $\kappa = 0.6 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  angenommen. Die Verzerrung des Temperaturfeldes ist gut zu erkennen, insbesondere die Abweichungen von  $1/r$ -Feld hin zu einem Dipolfeld beim Übergang Quarz zu Saphir. Eine weitere Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit um einen Faktor 60 (Saphir  $\rightarrow$  Diamant) bringt keine nennenswerten Änderungen, was auf die relative Änderung zwischen den Wärmeleitfähigkeiten der Suspension und der Wand zurückzuführen ist.

Neben den Abweichungen des Temperaturfeldes vom idealen  $1/r$ -Verlauf aufgrund von geometrischen Abweichungen (Position und Randbedingungen) ist der Strahlungsdruck eine Störquelle. Daher wird die Wechselwirkung zwischen dem Strahlungsfeld des Lasers und den Kolloiden im Folgenden dargelegt. Neben der Absorption und der daraus folgenden Erwärmung muss weiterhin berücksichtigt werden, dass durch den Impulsübertrag eine Kraft auf das Kolloids ausgeübt wird. In Abhängigkeit von der Größe des Teilchens, dem Durchmesser des Laserstrahls

## 5.1 Das Temperaturfeld geheizter Kolloide unter realen Bedingungen



**Abbildung 5.5:** Das Temperaturfeld im Vergleich zwischen freiem Teilchen und einem Teilchen in Wandnähe. Die Differenz zwischen Oberflächen- und Referenztemperatur wurde zu 100 K, die Schichtdicke zu 10  $\mu\text{m}$  gewählt. Die oberste Reihe zeigt das Temperaturfeld für eine Küvette aus PMMA ( $\kappa = 1.38 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ), die zweite von oben aus Quarz ( $\kappa = 1.38 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ), die dritte von oben aus Saphir ( $\kappa = 40 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ). Für die untere Reihe wurde Diamant ( $\kappa = 2302 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ) als Küvettenmaterial angenommen. Die dünnen horizontalen Linien deuten die Küvettenwände an. Für die Bilder in der linken Spalte wurde das Kolloid mittig platziert, für die Bilder in der Mitte wurde ein Abstand zur Küvettenwand von 1  $\mu\text{m}$  gewählt, die rechte Spalte zeigt die Linien konstanter Temperatur (Isolinien) für die Temperaturfelder in der mittleren Spalte. Die Einheiten auf der  $x$ - bzw.  $z$ -Achse sind  $\mu\text{m}$ , die Farbkodierung spiegelt die Temperaturänderung gegenüber der Referenztemperatur in Kelvin wider.

und der Leistung kann es zu verschiedenen Effekten kommen: für einen aufgeweiteten Laserstrahl ist intuitiv verständlich, dass der Impulsübertrag das Teilchen aus dem Fokus herausdrückt (Strahlungsdruck) und ein zusätzlicher Impulsübertrag durch gestreute Photonen berücksichtigt werden muss. Für einen fokussierten Strahl dagegen kann das Teilchen auch in den Strahl hineingezogen werden (Tweezing).

Die Kraft auf ein Teilchen mit der komplexen Dielektrizitätsfunktion  $\varepsilon$  im Medium der Brechzahl  $n_m^2 = \varepsilon_m$  setzt sich demzufolge aus drei konkurrierenden Beiträgen zusammen [131, 132]. Der Strahlungsdruck durch die gestreuten Photonen lässt sich durch

$$\mathbf{F}_{\text{sca}} = \frac{\langle \mathbf{S} \rangle \sigma_{\text{sca}}}{c} \quad (5.1.8)$$

angeben, wobei  $\langle \mathbf{S} \rangle$  der zeitgemittelte Poyntingvektor der eingestrahnten elektromagnetischen Welle,  $\sigma_{\text{sca}} = \mathbf{k}^4 |\alpha|^2 / (4\pi)$  der Streuquerschnitt und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im umgebenden Medium ist. Mit  $\alpha = 4/3\pi R^3 (\varepsilon^2 - \varepsilon_m^2) / (\varepsilon^2 + 2\varepsilon_m^2)$  wird das Polarisierbarkeitsvolumen [133] und mit  $|\mathbf{k}| = 2\pi n_m / \lambda$  wird die Wellenzahl in der Flüssigkeit beschrieben.

Für die Kraft durch den Strahlungsdruck erhält man analog

$$\mathbf{F}_{\text{abs}} = \frac{\langle \mathbf{S} \rangle \sigma_{\text{abs}}}{c} \quad (5.1.9)$$

mit dem Wirkungsquerschnitt der Absorption  $\sigma_{\text{abs}} = k\Im[\alpha]$ .

Die Berechnung der Gradientenkraft erfolgt über die Energie eines induzierten Dipols in einem externen Feld

$$\mathbf{F}_{\text{grad}} = -\frac{1}{2} |\alpha'| \nabla \langle \mathbf{E}^2 \rangle. \quad (5.1.10)$$

Hier ist  $\alpha'$  die quasistatische Polarisierbarkeit [133]

$$\alpha' = 3\varepsilon_0 \alpha = 4\pi R^3 \varepsilon_0 (\varepsilon - \varepsilon_m) / (\varepsilon + 2\varepsilon_m)$$

und  $\langle \mathbf{E}^2 \rangle$  das Zeitmittel des elektrischen Feldes.

Berechnungen ergeben, dass mit einem Objektiv mit vierzigfacher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0.65 die Streukräfte relativ zur Gradientenkraft zu groß sind. Daher ist auf diese Weise keine stabile dreidimensionale Falle möglich. Im Falle eines Objektiv mit sechzigfacher Vergrößerung und einer numerischen Apertur von 0.9 war ein stabiles Einfangen in drei Dimensionen möglich. Königer et al. haben gezeigt, dass eine stabile Falle auch bei Objektiven geringer numerischer Apertur trotzdem möglich ist, wenn ein konvergenter Laserstrahl mit dem Fokus oberhalb der Probe durch den Strahlungsdruck die Teilchen Richtung Fokus drückt [134]. Dies ist allerdings nur in Proben mit ausreichend geringer Viskosität auf realistischen Zeitskalen möglich.



## 5.2 Simulationen zur Dynamik von Nanopartikeln

Um die Dynamik von Nanopartikeln zu untersuchen, wurde, wie in Kapitel 3.3.2 erklärt, die Langevin-Gleichung für verschiedene Parametersätze gelöst. Großes Augenmerk lag dabei auf der Untersuchung, wie lang Trajektorien sein müssen und/oder wie viele benötigt werden, um einen Diffusionskoeffizienten und  $\alpha$ -Wert aus den MSD-Kurven hinreichend gut zu reproduzieren.

**Trajektorien ohne Positionsungenauigkeit** Dazu wurde ein System von Goldkolloiden ( $R = 125 \text{ nm}$ ) in Wasser simuliert, die freie Diffusion durchführen. Für  $T = 296 \text{ K}$  wurde die Viskosität von Wasser mit Hilfe eines Kugelfallviskosimeters zu  $\eta = 0.927 \text{ mPa s}$  bestimmt<sup>1</sup>. Diesen Wert erhält man auch durch Interpolation der Daten von Korson [135]. Daraus ergibt sich nach der Stokes-Einstein-Beziehung ein Diffusionskoeffizient von  $D_{\text{tr}} = 1.87 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Um die Abhängigkeit von  $D_{\text{tr}}$  und  $\alpha$  von der Trajektorienlänge zu bestimmen, wurde eine Trajektorie mit 250 000 Schritten in Abschnitte der Länge  $m$  unterteilt und für jede dieser Teile  $\log \text{MSD} (\log \tau)$  berechnet, wie durch Gleichung 3.3.19 beschrieben wurde. An die ersten  $k = 10$  Datenpunkte wurde dann die Funktion  $\log \text{MSD} = \alpha \log \tau + \log 4D_{\text{tr}}$  angepasst und daraus  $D_{\text{tr}}$  und  $\alpha$  bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 gezeigt.

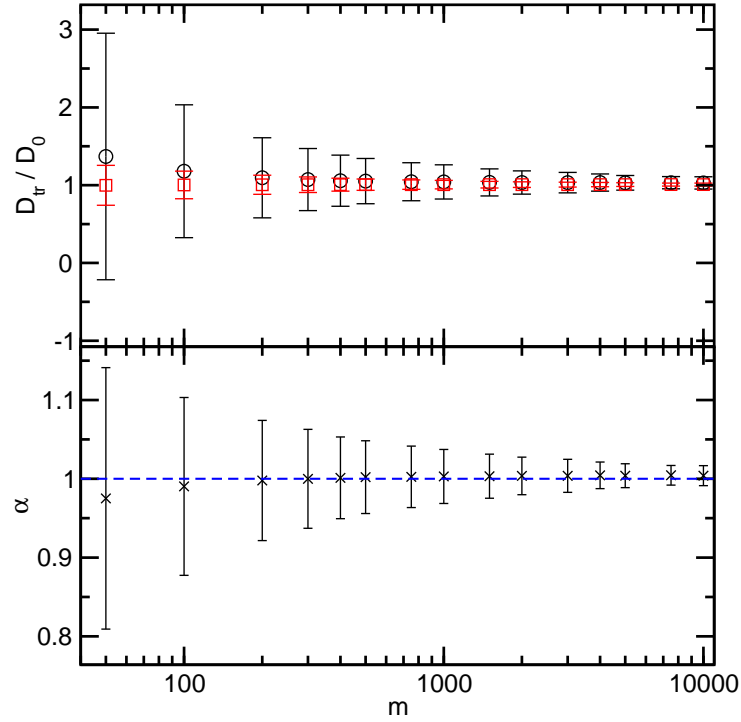
Wie gut zu erkennen ist, benötigt man Trajektorienlängen von etwa 500 Schritten, um den Diffusionskoeffizienten mit Abweichung  $< 5 \%$  sowie das  $\alpha$  mit Abweichungen im Promillebereich gut reproduzieren zu können. Ist die Art der Diffusion bekannt und kann damit  $\alpha$  auf einem festen Wert fixiert werden (hier  $\alpha = 1$ ), so erhält man natürlich schon bei Trajektorienlängen von  $m = 100$  Abweichungen von nur  $0.2 \%$  (rote Datenpunkte in Abbildung 5.6). Die Fehlerbalken bei diesem Punkt sind  $\pm 0.18$ .

Darüber hinaus ist festzustellen, dass die Fitparameter  $D_{\text{tr}}$  und  $\alpha$  korreliert sind. Um diesen Sachverhalt zu verdeutlichen, wurden jeweils  $N = 1000$  Trajektorien mit je  $L = 50\,000$  Schritten simuliert und die MSD-Kurven, wie oben beschrieben, ausgewertet; in Abbildung 5.7(a) ist  $D_{\text{tr}}$  als Funktion von  $\alpha$  für die verschiedenen Trajektorienlängen aufgetragen. Je kürzer die Trajektorien werden, umso stärker zeigt sich die Korrelation, dass mit größerem  $D_{\text{tr}}$  auch größere  $\alpha$  verbunden sind. Abbildung 5.7(b) zeigt exemplarisch die Asymmetrie der Verteilung für  $m = 100$ . Während  $\alpha$  sehr gut mit einer Gauß-Verteilung angepasst werden kann, zeigt die Verteilung der Diffusionskoeffizienten starke Abweichungen. Eine Anpassung der Histogramme wurde mit einer Lognormalverteilung

$$P(D_{\text{tr}}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2 D_{\text{tr}}}} \exp\left(-\frac{(\ln D_{\text{tr}} - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (5.2.1)$$

---

<sup>1</sup>Die Messdaten dazu finden sich im Anhang A.2.

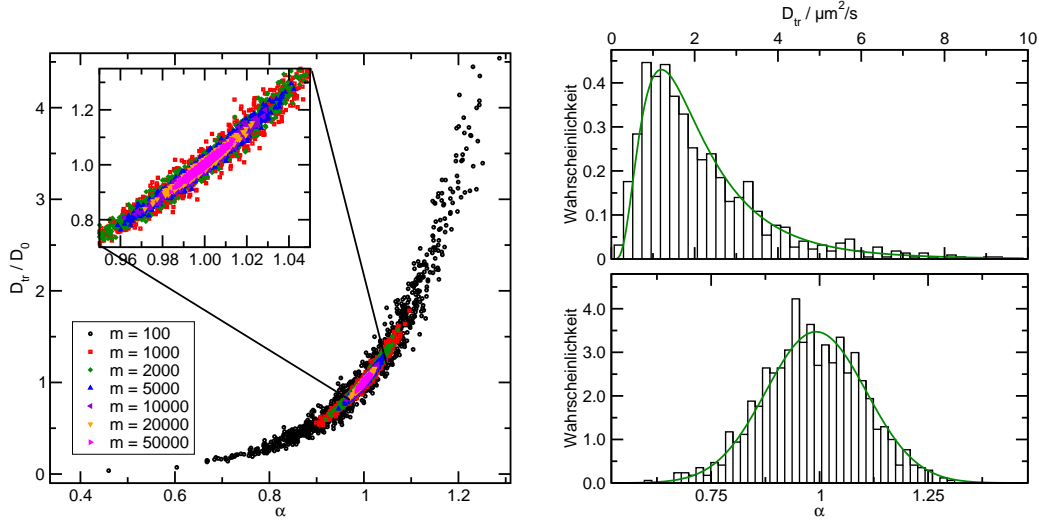


**Abbildung 5.6:** Oben: Diffusionskoeffizient (schwarz) mit  $\alpha$  als zweiten Fitparameter sowie mit festem  $\alpha = 1$  (rot). Unten:  $\alpha$ . Beides ist als Funktion der Trajektorienlänge  $m$  gezeigt.

durchgeführt, wie sie auch von Wade [136] gemacht wurde. Mit ihr können die Daten sehr gut beschrieben werden und es ergibt sich für den konkreten Fall für die Erwartungswerte  $\alpha = 0.99 \pm 0.12$  und  $D = (2 \pm 2) \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ . Als Fehler wurden die Varianzen der Verteilungsfunktionen angegeben. Das zeigt, dass bei kurzen Trajektorien die Aussagekraft der berechneten Diffusionskoeffizienten stark eingeschränkt ist und neben dem Mittelwert auch immer die Verteilungsfunktion berücksichtigt werden muss.

Um den Problemen mit korrelierten Fitparametern auszuweichen muss als korrekte Auswertemethode folgendes Vorgehen herangezogen werden: zunächst werden die MSD-Kurven mit einem Potenzgesetz angepasst. Aus der Verteilung der  $\alpha$ -Werte wird dann entschieden, ob die Messdaten tatsächlich mit der zu erwartenden freien Diffusion beschrieben werden können. Anschließend wird gemäß Gleichung (3.3.3) eine lineare Anpassung benutzt und die Verteilung der Diffusionskoeffizienten interpretiert.

Neben der Trajektorienlänge hat verständlicherweise auch der Fitbereich Auswirkungen auf die zu bestimmenden Parameter. Abbildung 5.8 zeigt die Verteilung der Diffusionskoeffizienten, die für verschieden lange Trajektorien gewonnen wur-

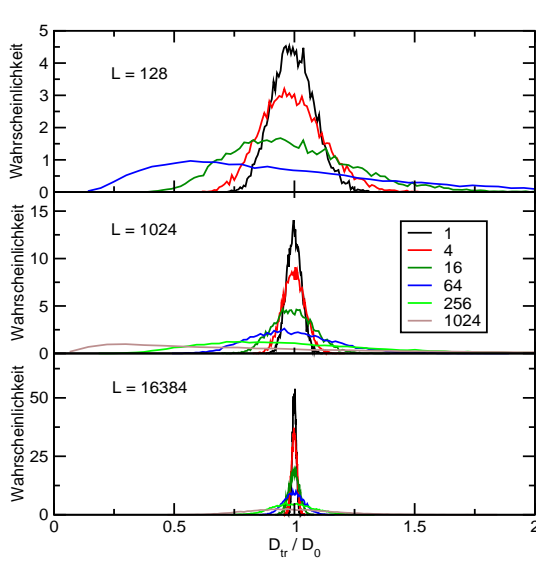


(a) Korrelation zwischen  $D_{tr}$  und  $\alpha$  als Funktion der Trajektorienlänge. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt.

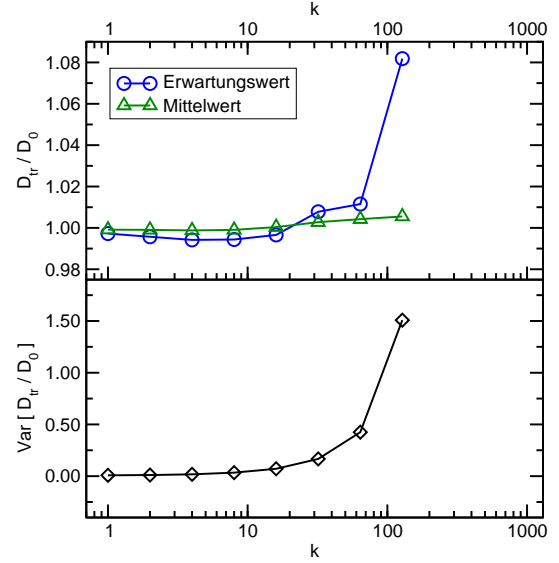
(b) Histogramme von  $D_{tr}$  und  $\alpha$  für  $m = 100$

**Abbildung 5.7:** Korrelation zwischen  $D_{tr}$  und  $\alpha$  als Funktion der Trajektorienlänge und Histogramme von  $D_{tr}$  und  $\alpha$  für  $m = 100$

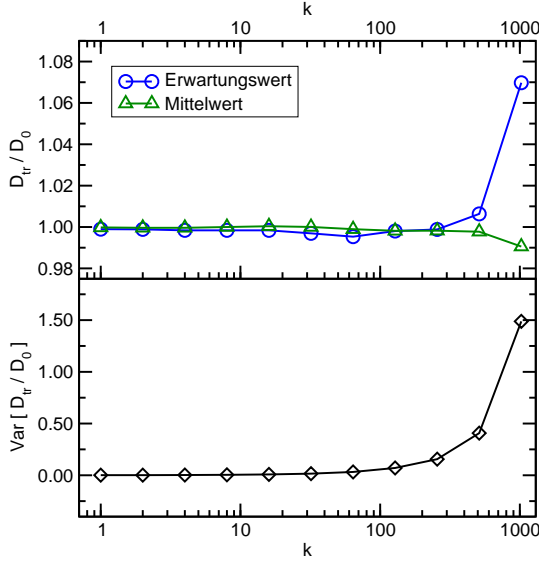
den. Die Längen wurden in Anlehnung an die Arbeit von Saxton [81] zu  $L = 128$ ,  $L = 1024$  und  $L = 16384$  gewählt. Für jede Länge wurden  $N = 10000$  Trajektorien simuliert, deren MSD ( $\tau$ )-Kurven berechnet und diese für verschiedene Auswertelänge  $k$  ausgewertet wurden, das heißt, es werden nur die ersten  $k$  Punkte der MSD ( $\tau$ )-Kurve für eine Anpassung verwendet. Dabei wurde der Parameter  $\alpha = 1$  fixiert. Die Histogramme der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Auswertelängen zwischen 1–1024 sind in Abbildung 5.8(a) zu sehen. Die Anpassung mit der Lognormalverteilung (5.2.1) liefert die Parameter  $\sigma$  und  $\mu$ , aus denen der Erwartungswert  $E[D] = \exp(\mu + \sigma^2/2)$  und die Varianz  $\text{Var}[D/D_0] = \exp(2\mu + \sigma^2)(\exp \sigma^2 - 1)$  berechnet wird, die in den Abbildungen 5.8(b), 5.8(c) und 5.8(d) geplottet sind. Die Diffusionskoeffizienten wurden darüber hinaus alternativ über den arithmetischer Mittelwert aller auftretenden berechnet. Insbesondere bei kurzen Trajektorien, aber einem großen Fitbereich steigt die Breite der Verteilungsfunktion der Diffusionskoeffizienten stark an (siehe Abbildung 5.8(a), oben), aber auch bei langen Trajektorien ist dieser Effekt zu beobachten. Die Zunahme der Varianz von  $D/D_0$  ist darauf zurückzuführen, dass für große Zeiten  $\tau$  die einzelnen MSD-Kurven auseinanderlaufen und aufgrund der geringeren Anzahl an Mittelungen nicht erwartet werden kann, aussagekräftige Ergebnisse in diesem Regime zu erhalten. Die Unterschiede zwischen den Mittelwerten und den Erwartungswerten von  $D_{tr}$  deuten darauf hin, dass die Verteilungsfunktionen für große Auswertelängen nicht ausreichend gut gefittet werden können. Da die Lognormalverteilung nur empirisch angewen-



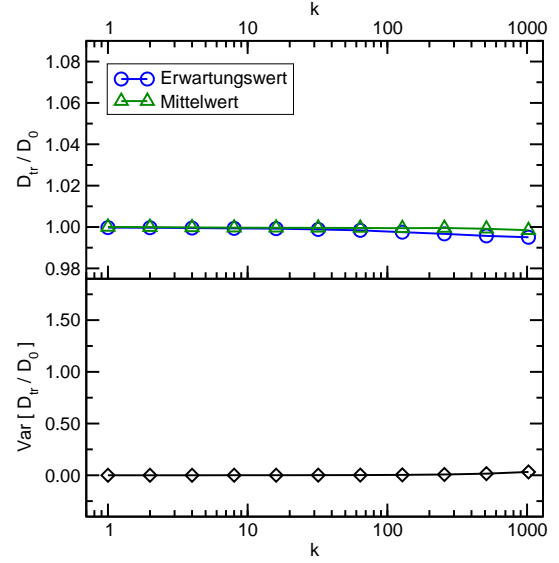
(a) Verteilung der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Auswertelängen  $k$  (farbkodiert) und Trajektorienlängen  $L$



(b) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der Varianz von der Auswertelänge  $k$  für eine Trajektorienlänge von  $L = 128$

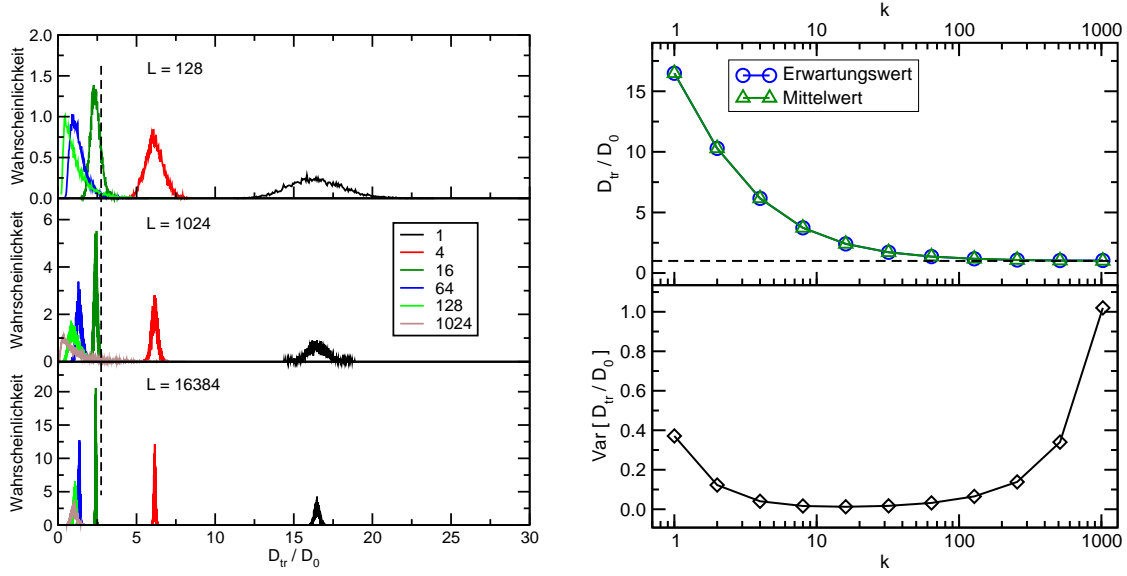


(c) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der Varianz von der Auswertelänge  $k$  für eine Trajektorienlänge von  $L = 1024$



(d) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der Varianz von der Auswertelänge  $k$  für eine Trajektorienlänge von  $L = 16384$

**Abbildung 5.8:** Verteilungsfunktionen der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Trajektorienlängen  $L$  und Auswertebereiche  $k$  ohne Rauschen.



(a) Verteilung der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Auswertelängen  $k$  (farbkodiert) und Trajektorienlängen  $L$

(b) Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der Varianz von der Auswertelänge  $k$  für eine Trajektorienlänge von  $L = 1024$

**Abbildung 5.9:** Verteilungsfunktionen der Diffusionskoeffizienten für verschiedene Trajektorienlängen  $L$  und Auswertebereiche  $k$  bei schlechtem Signal-Rausch-Verhältnis; die gestrichelten Linien zeigen den wahren Wert an.

det wird, verwundert dieses Ergebnis nicht. Für simulierte Trajektorien (oder auch Trajektorien mit verschwindend geringem Rauschen) sind die besten Ergebnisse bezüglich des Diffusionskoeffizienten also zu erwarten, wenn, unabhängig von der Trajektorienlänge, nur Verschiebungsquadrate zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zeitschritten berücksichtigt werden.

Ähnliche Berechnungen wurden auch von Saxton [81] und Michalet [137] durchgeführt. Bei Saxton wurde allerdings ein Achsenabschnitt für das MSD zugelassen. Die Anpassung erfolgte also durch  $\text{MSD}(\tau) = 4D\tau + A$ . Die Theorie der normalen Diffusion lässt einen solchen additiven Term für rauschfreie Trajektorien nicht zu. Deshalb wurden die oben beschriebenen Simulationen ohne diesen Term durchgeführt. Unabhängig davon sind die Ergebnisse qualitativ identisch.

**Trajektorien mit Positionsungenauigkeit** Bisher waren die Betrachtungen ohne Einflüsse von Rauschen. Die Rekonstruktion einer Trajektorie aus Mikroskopbildern ist jedoch immer mit Fehlern behaftet. Dies führt dazu, dass die optimale Bestimmung eines Diffusionskoeffizienten aus der Steigung der  $\text{MSD}(\tau)$ -Kurve nur bei einer bestimmten Auswertelänge  $N$  erfolgen kann. Zur Verdeutlichung dieses Effektes wurden 10 000 Trajektorien simuliert. Die Positionen, die aus der Langevin-

Gleichung gewonnen wurden, wurden anschließend mit einem Gaußschen Rauschen überlagert. Der Mittelwert des Rauschen war Null und die Standardabweichung mit 240 nm doppelt so groß wie ein mittlerer Brownscher Schritt. Dies stellt natürlich einen Extremfall dar, denn eine so stark verrauschte Kurve ist zur Berechnung eines Diffusionskoeffizienten praktisch nicht zu verwenden. Abbildung 5.9 zeigt die Ergebnisse (exemplarisch nur für  $L = 1024$  gezeigt) in äquivalenter Darstellung wie Abbildung 5.8. Die Varianz der Verteilungen wächst für große  $k$  wieder an. Dieser Effekt ist, wie auch bei den nicht verrauschten Trajektorien, auf eine Verbreiterung der Verteilungsfunktion für  $D_{\text{tr}}$  zurückzuführen. Die Zunahme der Varianz für kleine  $N$  ist damit zu erklären, dass bei kurzen Zeiten  $\tau$ , also kleinen Auswertelängen, das Rauschen im Vergleich zur diffusiven Bewegung der Partikel groß ist. Während also das Teilchen tatsächlich nur kleine Strecken zurücklegt, wird die MSD-Bestimmung aufgrund des Rauschens in der Positionsbestimmung eine Dynamik vortäuschen, die nicht real ist. Bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ist es daher wichtig, den optimalen Auswertebereich zu finden, der in diesem speziellen Fall bei etwa  $N = 10$  liegt.

### 5.3 Verteilungsfunktion des MSD für zweidimensionale Zufallsbewegungen

Neben der Verteilungsfunktion der Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{tr}}$  ist es interessant, sich die Verteilung anzuschauen, die unter jeder gemittelten quadratischen Verschiebung zu einer festen Zeit liegt.

Dazu betrachten wir einen „random walk“ mit  $m$  Schritten der Schrittlänge  $l$ . Für die gemittelte quadratische Verschiebung ist bekannt, dass  $\langle r^2 \rangle = ml^2 = 2\sigma^2$  gilt. Die Vektoren zwischen Anfangs- und Endpunkt einer Trajektorie  $\mathbf{r}$  sind normalverteilt, können also durch die Verteilungsfunktion

$$P(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi\sigma^2} e^{-\frac{\mathbf{r}^2}{2\sigma^2}} \quad (5.3.1)$$

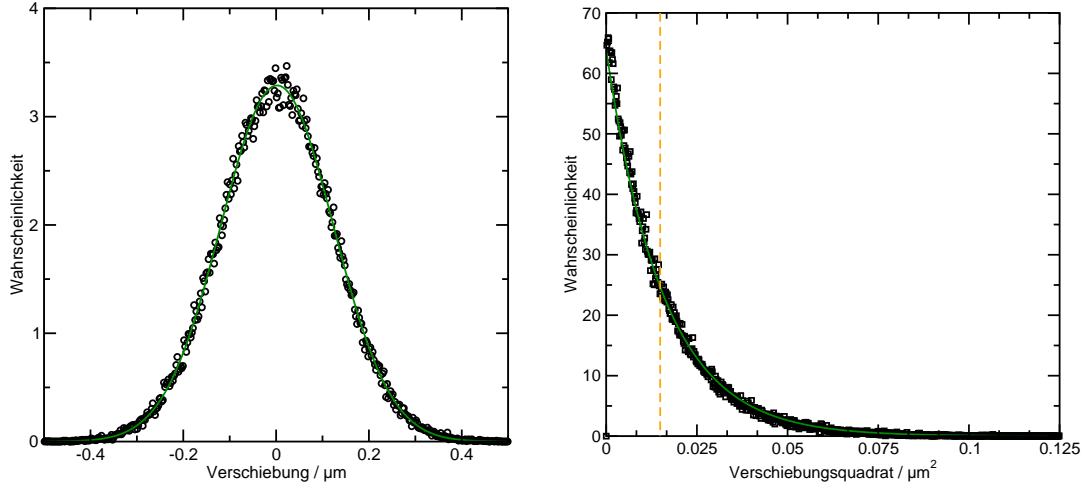
beschrieben werden (siehe Abbildung 5.10(a)).

Die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Flächenelement  $dA = r dr d\varphi$  zu finden ist  $P(\mathbf{r}) r dr d\varphi$  und damit nach Integration über  $\varphi$

$$P(r) dr = \frac{1}{\sigma^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}} r dr. \quad (5.3.2)$$

Die Variablentransformation  $P(u) du = P(r) dr$  mit  $u = r^2$  ermöglicht die Berechnung der Wahrscheinlichkeitsverteilung für das Verschiebungsquadrat  $r^2$ :

$$P(r^2) = \frac{1}{2\sigma^2} e^{-\frac{r^2}{2\sigma^2}}. \quad (5.3.3)$$



(a) Verteilung der Abstände zwischen Anfangs- und Endpunkt einer Trajektorie (schwarze Kreise) entspricht einer Gauß-Funktion (grün).

(b) Verteilung der Abstandsquadrate zwischen Anfangs- und Endpunkt einer Trajektorie (schwarze Quadrate) entspricht einer Exponentialfunktion (grün). Die gestrichelte Linie zeigt den theoretischen Mittelwert an (orange).

**Abbildung 5.10:** Verteilung der Abstände und Abstandsquadrate zwischen Anfangs- und Endpunkt einer Trajektorie. Es wurden  $10^5$  Schritte simuliert, die die Bewegung von Nanoteilchen in Wasser beschreiben ( $R = 125 \text{ nm}$ ,  $T = 296 \text{ K}$ ,  $\eta = 0.927 \text{ mPas}$ ). Das MSD beträgt für die verwendeten Parameter zwischen jedem Zeitschritt  $\text{MSD} = 0.014888 \mu\text{m}^2$ .

Die Verschiebungsquadrate eines „random walks“ mit  $m$  Schritten folgen also einer exponentiell abfallenden Verteilungsfunktion. Dies ist in Abbildung 5.10(b) dargestellt.

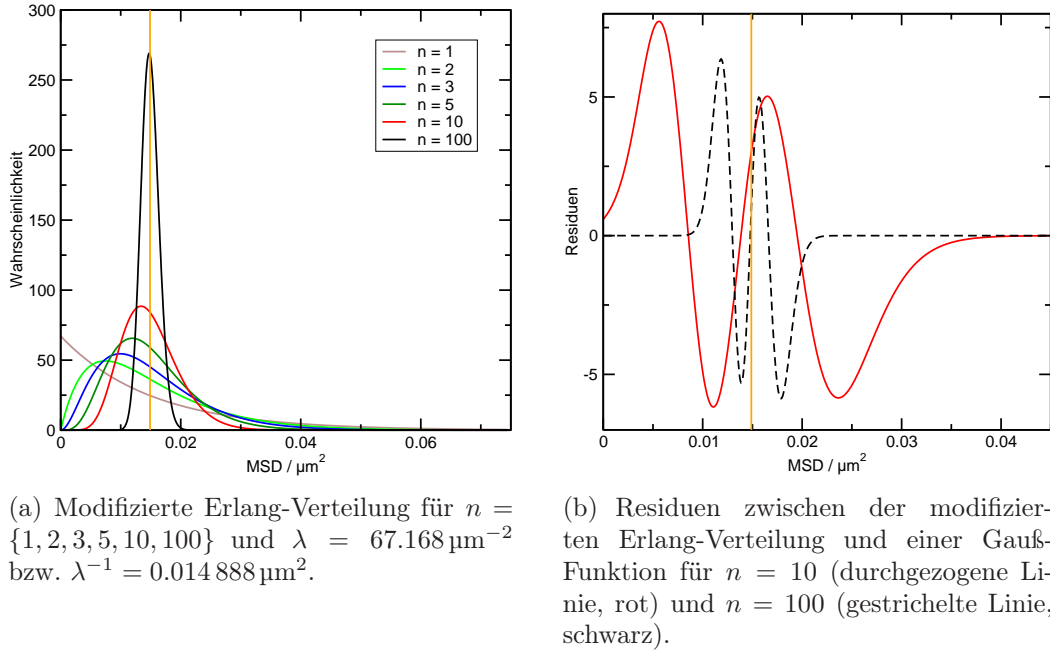
Um jetzt die Verteilungsfunktion für die Verschiebungsquadrate aus  $n$  Zufallsbewegungen zu berechnen, wird die neue Variable

$$x := \sum_i^n r_i^2 = n \langle r^2 \rangle_n \quad (5.3.4)$$

eingeführt. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Summe der  $r_i^2$  ist aus der Literatur bekannt. Es handelt sich dabei um die Erlang-Verteilung [138]

$$P_n(x) = \frac{\lambda^n x^{n-1}}{(n-1)!} e^{-\lambda x}. \quad (5.3.5)$$

Der Parameter  $n$  kennzeichnet die Anzahl der zur Verfügung stehenden Trajektorien über die summiert wird. Für den zweiten Parameter gilt  $\lambda = 1/(2\sigma^2)$  und es ist



**Abbildung 5.11:** Modifizierte Erlang-Verteilung für verschiedene  $n$  (links) und Residuen zur Gauß-Verteilung (rechts) für  $n = 10$  (rot) und  $n = 100$  (schwarz). Für steigende  $n$  nähert sich die Kurve immer weiter einer Gauß-Kurve an. Die orangen Linien zeigen den wahren Wert bei  $\lambda = 0.014888 \mu\text{m}^2$  an.

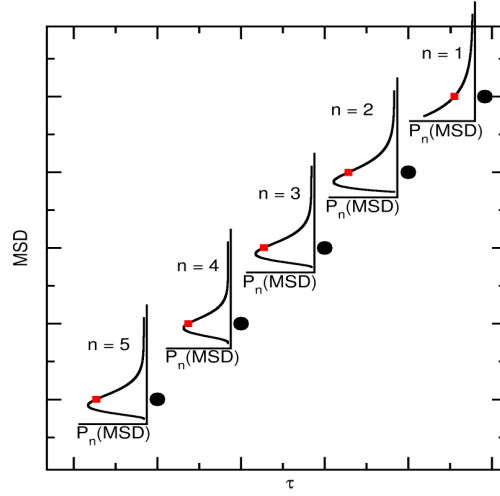
$P_1(x) = P(r^2)$  gemäß Gleichung 5.3.3. Die Verteilungsfunktion für  $\langle r^2 \rangle$  kann jetzt über eine erneute Transformation  $y := x/n = \langle r^2 \rangle$  hergeleitet werden:

$$P_n(y) = n \frac{\lambda^n}{(n-1)!} (ny)^{n-1} e^{-\lambda ny}. \quad (5.3.6)$$

Diese Funktion wird im Folgenden als „modifizierte Erlang-Verteilung“ bezeichnet. Dabei handelt es sich um eine asymmetrische Verteilung, die allerdings für große  $n$  in die Gauß-Verteilung übergeht. Abbildung 5.11 zeigt zum einen die Funktion (5.3.6) für verschiedene  $n$ , zum anderen die Residuen zwischen  $P_n(y)$  und einer Gauß-Verteilung. Für  $n = 10$  betragen die relativen Abweichungen knapp 10 %, für  $n = 100$  sind die relativen Abweichungen im Prozentbereich und auf die Nähe des Maximums begrenzt. Für größere  $n$  schmiegt sich die modifizierte Erlang-Verteilung immer weiter der Gaußschen Glockenkurve an. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass der Erwartungswert der Verteilung (5.3.6)  $E[y] = \lambda^{-1}$  und die Varianz  $\text{Var}[y] = (n+1)/(n\lambda^2)$  sind.

Die Funktion  $P_n(y) = P_n(\langle r^2 \rangle) = P_n(\text{MSD})$  ist also die Verteilung, die unter jedem Punkt im  $\text{MSD}(\tau)$ -Plot liegt. In Abbildung 5.12 ist das  $\text{MSD}(\tau)$  für eine hypothetische Trajektorie aus  $L = 5$  Schritten skizziert (schwarze gefüllte Punkte).





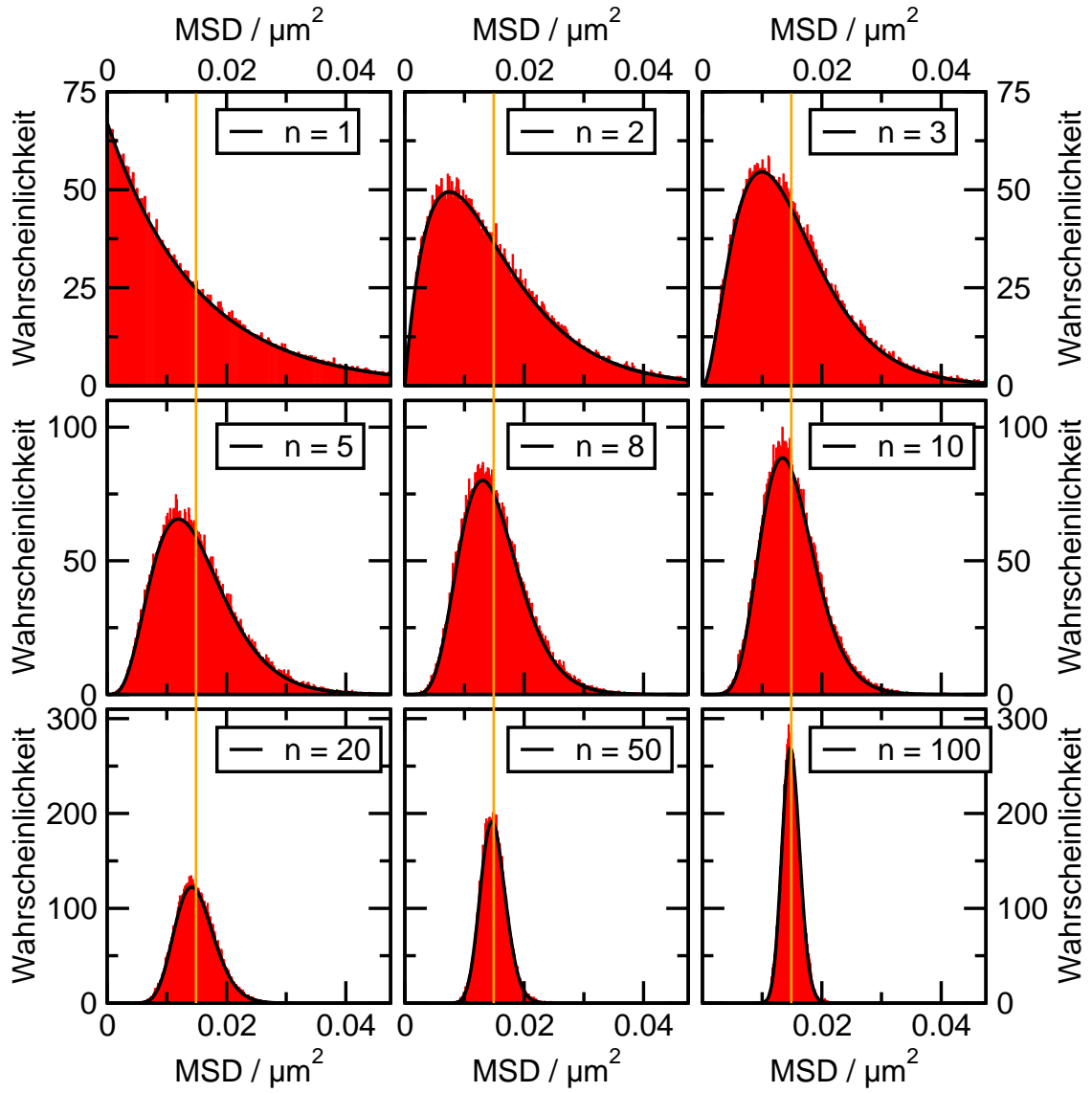
**Abbildung 5.12:** Skizze zur Verteilungsfunktion einzelner  $\text{MSD}(\tau)$ -Daten (schwarze Punkte) für eine hypothetische Trajektorie mit  $L = 5$  Schritten. Die roten Punkte geben die Erwartungswerte an, die den  $\text{MSD}(\tau)$ -Punkten entsprechen.

Der erste Punkt (bei kleinen  $\tau$ ) kann maximal so oft gemittelt werden, wie Schritte im „random walk“ vorhanden sind. Mit steigendem  $\tau$  reduziert sich die Mittelungsanzahl, bis für den letzten Punkt nur der Anfangs- und Endpunkt der Trajektorie zur Verfügung stehen. Die Verteilungsfunktion im letzten Fall entspricht dann wieder dem oben schon erläuterten exponentiellen Abfall.

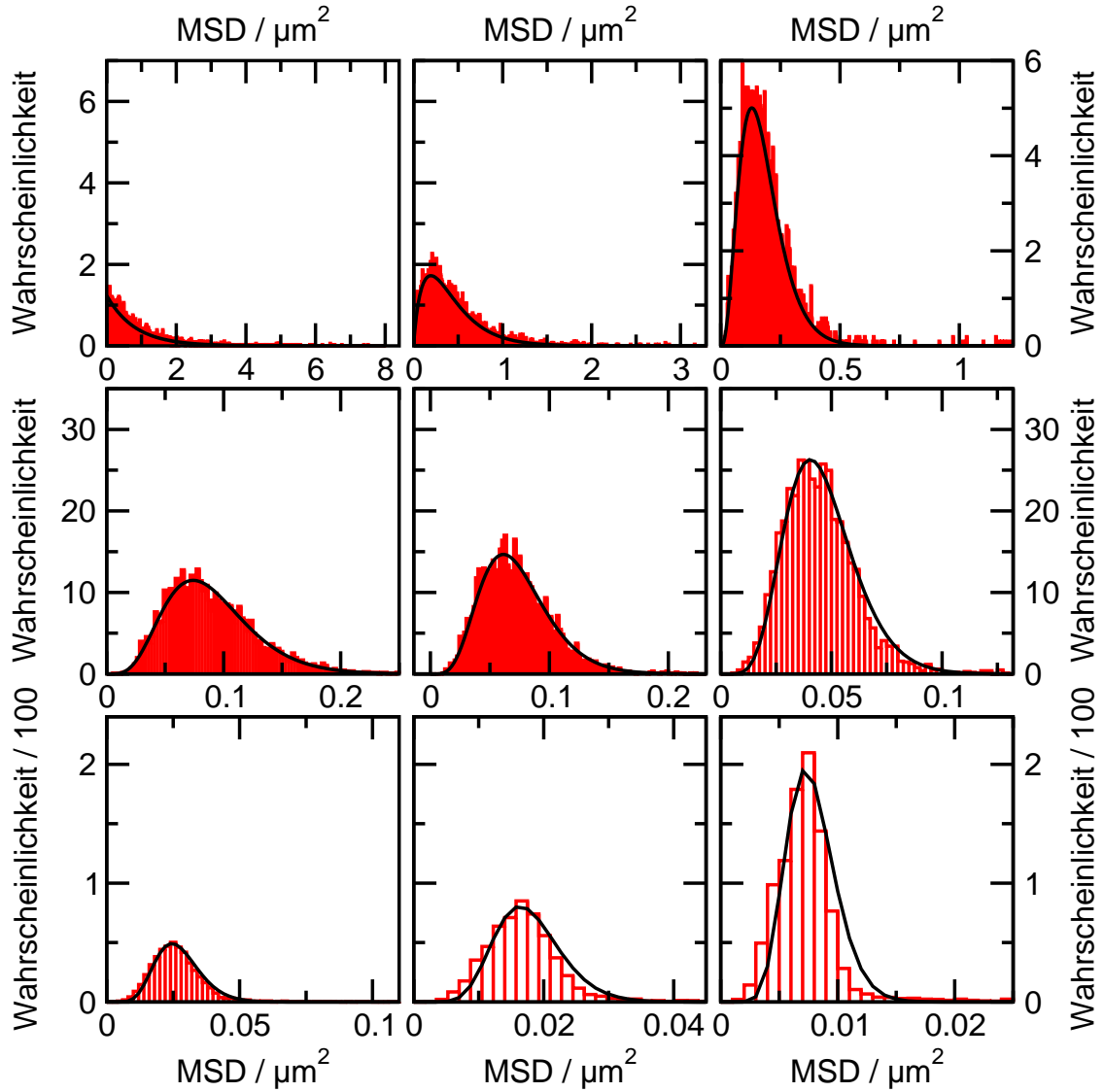
In Abbildung 5.13 wurden aus einer simulierten Trajektorie mit  $10^5$  Schritten für verschiedene  $n$  die Histogramme über die mittleren Verschiebungsquadrate berechnet (rot). Dabei wurden ausschließlich nicht überlappende Stücke verwendet. Zum Vergleich sind nochmals die analytischen, modifizierten Erlang-Verteilungen eingezeichnet (schwarz) sowie der wahre Wert  $0.014\,888\,\mu\text{m}^2$  (orange). Die Abszisse wurde zur besseren Darstellung durch  $n$  dividiert. Die Übereinstimmung ist sehr gut, die Abweichungen sind auf numerische Ungenauigkeiten bei der Normierung zurückzuführen.

Aus gemessenen, das heißt aus Mikroskopbildern mittels Einzelteilchenverfolgung rekonstruierten Trajektorien lassen sich äquivalente Histogramme erstellen. Auch hier wurden nur statistisch unabhängige Teilstücke verwendet. Die Histogramme sind in Abbildung 5.14 dargestellt. Aufgrund der Messfehler zeigen sich Abweichungen, nichts desto trotz kann der quantitative Verlauf bestätigt werden.

Werden aus Trajektorien  $\text{MSD}(\tau)$ -Kurven bis zum maximalen „time lag“ berechnet, so findet man häufig, dass für große  $\tau$  die Steigung der Kurve abflacht. Dieser Effekt ist auch in Abbildung 3.8(d) zu sehen (grüne und blaue Kurven). Dies ist eine Folge der Asymmetrie der modifizierten Erlang-Verteilung.



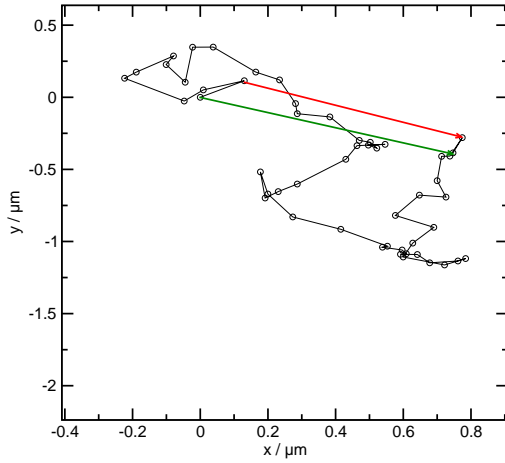
**Abbildung 5.13:** Histogramme der mittleren quadratischen Verschiebung für verschiedene  $n$  (rot) und die korrespondierenden modifizierten Erlang-Verteilungen (schwarz); alle Histogramme wurden aus einer simulierten Trajektorie mit  $10^5$  Schritten berechnet.



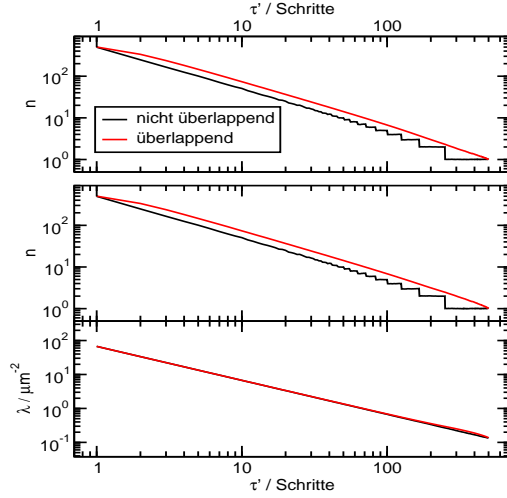
**Abbildung 5.14:** Histogramme der mittleren quadratischen Verschiebung aus gemessenen Trajektorien für verschiedene Mittelungen und die angepassten modifizierten Erlang-Verteilungen. Die Histogramme sind aus 4415 gemessenen Trajektorien mit  $m = 100$  bestimmt worden. In der mittleren Reihe ist auf der Abszisse ebenfalls  $\text{MSD}/\mu\text{m}^2$  aufgetragen. Die Ordinate in der mittleren Spalte entspricht jeweils der korrespondierenden Reihe.

Die obigen Betrachtungen waren alle unter der Voraussetzung, dass zur Berechnung des MSD nur disjunkte Trajektorienabschnitte verwendet werden, wie es in Kapitel 3.3.2.2 durch Gleichung (3.3.18) ausgedrückt wurde. In der Literatur findet man typischerweise die durch Gleichung (3.3.19) spezifizierte Vorgehensweise [81], bei der überlappende Teilstücke bei der Berechnung verwendet werden (siehe auch Abbildung 3.6). Die dieser Herangehensweise zugrunde liegende Idee ist, aufgrund der häufigeren Mittelungen eine bessere Statistik und damit Ergebnisse mit geringeren Fehlern zu erhalten. So kann eine Trajektorie mit  $L = 1000$  Schritten in  $m = 10$  disjunkte Abschnitte der Länge 100 unterteilt werden. Verzichtet man aber auf die Forderung der statistischen Unabhängigkeit jedes Teilstücks, so können 900 Teilstücke gebildet werden. Die wachsende Korrelation der Daten verstärkt sich natürlich mit sinkendem  $m$ .

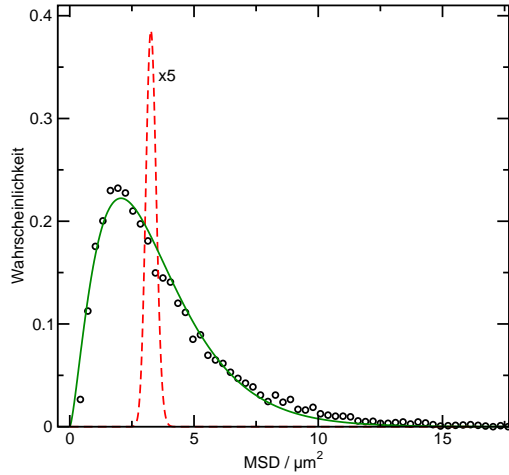
In Abbildung 5.15(a) ist diese Problematik für  $L = 50$  skizziert. Für  $\tau' = 49$  stammen die für die Mittelung verwendeten Daten aus praktisch identischen Trajektorien. Der tatsächlich statisch unabhängige Anteil besteht in diesem konkreten Beispiel aus nur einem Schritt. Um den Informationsgewinn zu quantifizieren, wurden  $10^4$  Trajektorien mit  $m = 500$  simuliert und für jede mögliche Verschiebung  $\tau$  die Verteilungsfunktion (5.3.6) an die Histogramme angepasst. Abbildung 5.15(b) zeigt, wie sich  $n$  bei festem  $\lambda$  bzw.  $n$  und  $\lambda$  als Funktion von  $\tau'$  verhalten. Die erste Berechnungsmethode setzt ein bekanntes  $\lambda$  voraus; dies ist bei simulierten Daten über die eingestellten Parameter bereits festgelegt. Zum besseren Verständnis wird die Abszisse nicht in Zeiteinheiten sondern in Schrittzahlen angegeben. Bei nicht überlappenden Trajektorienstücken (schwarze Kurven) bleibt  $n$  bis zur Hälfte der Trajektorie bei  $n = 1$  und springt dort erwartungsgemäß auf  $n = 2$ . An dieser Stelle kann zum ersten Mal die Trajektorie ohne Rest geteilt werden. Erreicht  $\tau'$  einen Wert, der einem Drittel der Trajektorienlänge entspricht, so springt er dort erwartungsgemäß auf  $n = 3$ , denn hier kann wiederum die Trajektorie ohne Rest geteilt werden. Dies ist konsistent mit der Interpretation, dass  $n$  der Anzahl der Mittelungen entspricht. Bei überlappenden Trajektorienstücken hingegen hat  $n(\tau')$  einen kontinuierlichen Verlauf. Die größte Differenz für  $n$  findet man bei  $\tau' = 251$ . Dort ist für die nicht überlappenden Abschnitte noch immer  $n = 1$ , für die überlappenden Abschnitte dagegen findet man  $n = 2.31$ . Der tatsächliche Informationsgewinn durch die Verwendung überlappender Trajektorien ist also minimal verglichen mit der Anzahl der mathematisch durchgeführten Mittelungen, denn für  $\tau' = 251$  beträgt diese 250. Abbildung 5.15(c) visualisiert diese Problematik. Sie zeigt, dass für eine Trajektorie mit 500 Schritten die Verteilungsfunktion des MSD ( $\tau' = 250$ )-Punktes im Falle überlappender Trajektorienabschnitte  $n \neq 250$  ist. Die Anpassung der Datenpunkte durch Gleichung (5.3.6) liefert  $n_{\text{eff}} = 2.4762$  und  $\lambda = 0.289 \mu\text{m}^{-2}$ . Während  $\lambda$  absolut nur  $0.02 \mu\text{m}^{-2}$  vom wahren Wert entfernt liegt, ist offensichtlich, dass der Informationsgewinn durch die häufigere Mittelung sich nur mit etwa 20 % im  $n$  bemerkbar macht. Wäre der Informationsgewinn tatsächlich so groß, wie die Anzahl der Mittelung vermuten lassen könnte, müsste sich



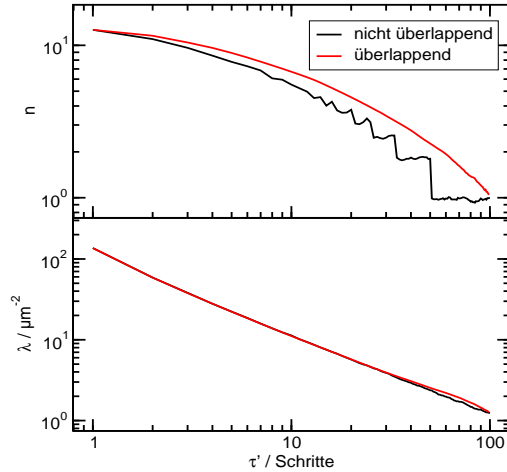
(a) Zur Verdeutlichung der Situation ist eine Trajektorie mit  $L = 50$  gezeigt. Die für  $\tau' = 49$  berechneten quadratischen Verschiebungen sind nicht statistisch unabhängig, weil sie aus identischen Trajektorien stammen.



(b) Anpassung der Histogramme über die mittleren quadratischen Verschiebungen mit Gleichung (5.3.6) mit festem  $\lambda$  (oben) und  $\lambda$  als Fitparameter (Mitte und unten)



(c) Simulierte Verteilungsfunktion von MSD ( $\tau' = 250$ ) (schwarze Punkte) mit Anpassung nach Gleichung (5.3.6) (durchgezogene, grüne Linie) und analytische Lösung für  $n = 250$  (gestrichelte, rote Linie, zur besseren Darstellung fünffach verkleinert dargestellt). Für Details, siehe Text.



(d)  $n$  (oben) und  $\lambda$  (unten) für beide Berechnungsmethoden des MSD von 4115 gemessene Trajektorien. Für Details, siehe Text.

**Abbildung 5.15:** Skizze zur statistischen Abhängigkeit der Trajektorienstücke und Abhängigkeit der Parameter  $n$  und  $\lambda$  für  $10^4$  simulierte Trajektorien mit  $m = 500$  und 4415 gemessene Trajektorien mit  $m = 100$  sowie die Verteilungsfunktionen im Vergleich für die überlappende und nicht-überlappende Berechnung für eine ausgewählten Schrittzahl  $\tau'$ .

die Verteilung ergeben, die als gestrichelte Linie in Abbildung 5.15(c) gezeigt ist. Darüber hinaus lässt sich anhand der grünen Kurve in Abbildung 5.15(c) erkennen, dass Gleichung (5.3.6) nicht mehr das richtige Modell zur Beschreibung der Wahrscheinlichkeiten der MSD-Verteilungen ist. Systematische Abweichungen treten im Bereich hoher MSD-Werte auf, wo die Häufigkeit unterschätzt wird (in Abbildung 5.15(c) bei  $\text{MSD} \approx 10 \mu\text{m}^2$ ). Außerdem wird die Häufigkeit im Bereich kleiner MSD-Werte überschätzt (erster Punkt in der Abbildung 5.15(c)). Trotzdem kann Gleichung (5.3.6) als Parametrisierung mit hinreichender Genauigkeit verwendet werden.

Quantitativ gleiche Ergebnisse für  $n$  und  $\lambda$  erhält man für gemessene Trajektorien. So ist in Abbildung 5.15(d) die Abhängigkeit von  $n$  und  $\lambda$  von der Schrittzahl  $\tau'$  gezeigt. Abgesehen vom stärkeren Rauschen, das auf die begrenzte Trajektorienzahl zurückzuführen ist, finden sich auch experimentell die oben gezeigten Zusammenhänge. Das leichte Abknicken zu kleineren Werten von  $n$  für  $\tau' \rightarrow 1$  ist auf das Rauschen in der Messung zurückzuführen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Zerlegung einer Trajektorie in viele überlappende Teilstücke keinen nennenswerten zusätzlichen Informationsgewinn liefert. Aus methodischen Gründen ist deshalb eine Zerlegung in weniger, aber dafür disjunkte Abschnitte vorzuziehen. Es sei darüber hinaus noch angemerkt, dass diese Schlussfolgerung in Widerspruch zu der von Saxton [81] geäußerten Empfehlung steht, über alle vorkommenden Möglichkeiten zu mitteln.

## 5.4 Transiente Käfigbildung um geheizte Goldkolloide in Polymerlösungen

Nach den einführenden Messungen zu Diffusionskoeffizienten von Goldkolloiden in einfachen unären und binären Proben, wird im Folgenden erläutert, welche Auswirkungen geheizte Kolloide als stark lokalisierte Heizquellen in binären Lösungen aus Polystyrol und Toluol auf die Konzentrationsverteilung des Polymers und damit auf die Mobilität des Teilchens selbst haben. Zur Beschreibung von Thermodiffusion werden die Brechungsindexinkremente  $(\partial n / \partial c)_{p,T}$  und  $(\partial n / \partial T)_{c,p}$  benötigt. Diese sowie die gemessenen Transportkoeffizienten werden im Folgenden diskutiert. Die Darstellung folgt in wesentlichen Bereichen der Veröffentlichung [126].

### 5.4.1 Brechungsindexinkremente

Für Lösungen aus Polystyrol mit der Molmasse  $M_w = 90 \text{ kg mol}^{-1}$  in Toluol wurden interferometrisch  $(\partial n / \partial T)_{c,p}$  sowie mit einem Abbe-Refraktometer die Brechungsindizes  $n(c, T = T_0)$  gemessen.

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben wurde, wird der Brechungsindex  $n(c, T)$  zu-

nächst als Polynom dargestellt:

$$n(c, T) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} a_{kl} c^k \vartheta^l \quad (5.4.1)$$

mit  $\vartheta = T - T_0$ , wobei  $T_0$  eine Referenztemperatur ist (im Allgemeinen Raumtemperatur). Der erste Koeffizient ist  $a_{00} = n(c = 0, T = T_0)$ . Die unendliche Summe kann für die hier durchgeführten Messungen bereits mit ausreichender Genauigkeit nach der dritten Ordnung abgebrochen werden. Um keine Terme hoherer Ordnung zu erhalten, werden nur Terme mit  $k + l \leq 3$  in die Entwicklung einbezogen und man erhalt damit für den Brechungsindex:

$$n(c, T) = \sum_{k,l}^{k+l \leq 3} a_{kl} c^k \vartheta^l. \quad (5.4.2)$$

Als Ergebnis der Auswertungen erhalt man für die Matrix  $a_{kl}$  folgenden Ausdruck:

$$a_{kl} = \begin{pmatrix} a_{00} & a_{01} & a_{02} \\ a_{10} & a_{11} & a_{12} \\ a_{20} & a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1.4925 & -5.656\,06 \times 10^{-4} & -1.49 \times 10^{-7} \\ 0.0918 & 1.652\,46 \times 10^{-4} & 4.69 \times 10^{-7} \\ 0.0213 & 1.9756 \times 10^{-5} & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.4.3)$$

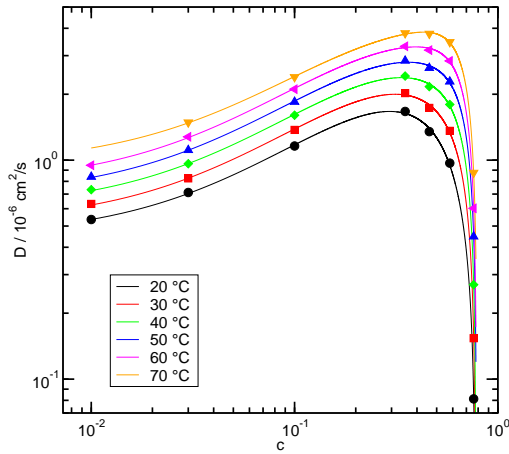
Dabei ist die erste Spalte der konzentrationsabhangige Beitrag bei konstanter Temperatur, der von J. Rauch ubernommen wurde [103]. Der Eintrag  $a_{22} = 0$ , da der Brechungsindex nur bis  $k + l \leq 3$  entwickelt wird.

## 5.4.2 Transportkoeffizienten

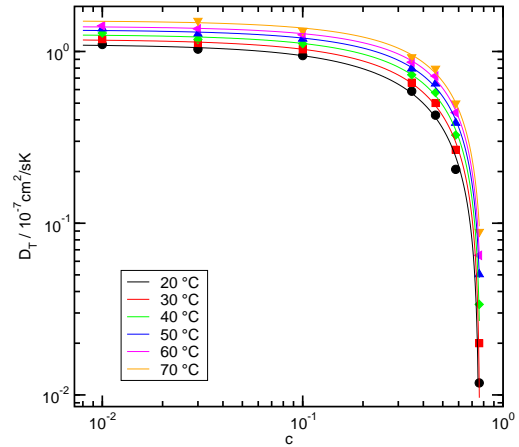
### 5.4.2.1 Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizient

Mit der Methode des TDFRS wurden die Transportkoeffizienten von PS/Toluol temperatur- und konzentrationsabhangig gemessen. Das verwendete Polystyrol hatte eine Molmasse von  $M_w = 90 \text{ kg mol}^{-1}$ . Die Molmassenabhangigkeit wurde der Literatur entnommen [29].

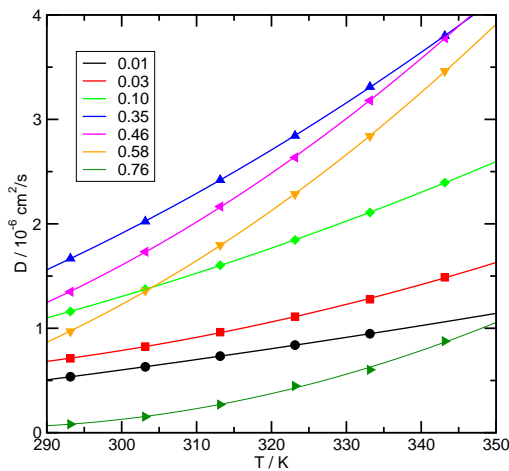
Abbildung 5.16 zeigt die Konzentrations- und Temperaturabhangigkeit des Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizienten für verschiedene Temperaturen in den Bereichen  $T = 20^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$  und  $c = 0.01 - 0.76$ . Der Diffusionskoeffizient nimmt zunächst im verdünnten und halbverdnnnten Bereich gemäß einem Skalengesetz mit  $D \propto c^{0.65}$  zu. Dieses Verhalten ist bekannt und charakteristisch für Polymere in guten Lösungsmitteln [107]. Mit weiter steigender Polymerkonzentration kündigt sich der Glasübergang an. Die Glastemperatur ist nach Gleichung (3.5.11) eine stetige Funktion, die sich von  $T_g^s = 117 \text{ K}$  für das reine Toluol dem Wert  $T_g^p = 373 \text{ K}$  für das reine Polystyrol nähert. Bei  $c = 0.6$  beträgt  $T_g$  der Mischung  $\approx 200 \text{ K}$  und



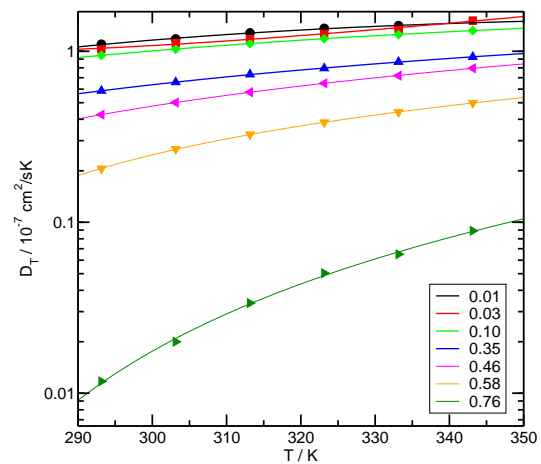
(a) Kollektiver Diffusionskoeffizient von PS/Toluol als Funktion der Polymerkonzentration für Temperaturen zwischen 20 °C (schwarz) und 70 °C (orange) mit jeweils 10 °C Abstand.



(b) Thermoeffusionskoeffizient von PS/Toluol als Funktion der Polymerkonzentration für Temperaturen zwischen 20 °C (schwarz) und 70 °C (orange) mit jeweils 10 °C Abstand.



(c) Kollektiver Diffusionskoeffizient von PS/Toluol als Funktion der Temperatur für verschiedene Polymerkonzentrationen.



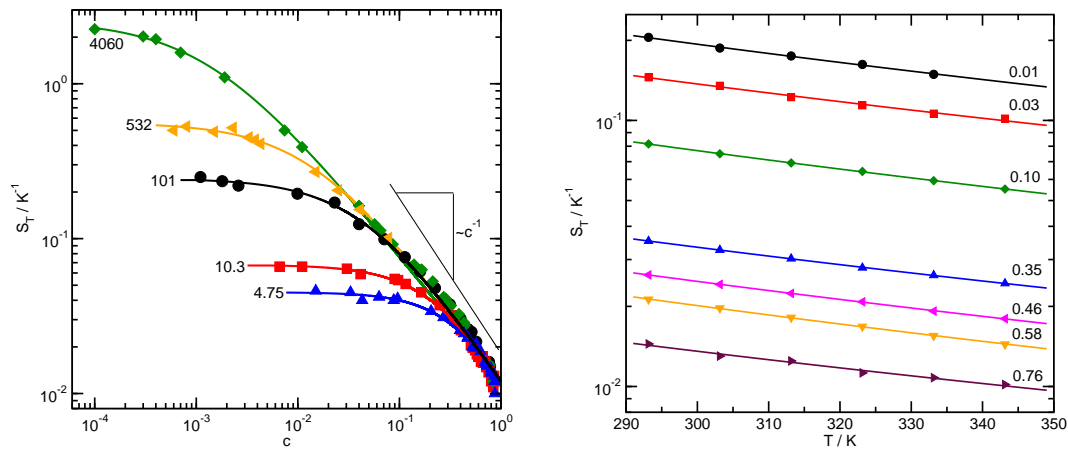
(d) Thermoeffusionskoeffizient von PS/Toluol als Funktion der Temperatur für verschiedene Polymerkonzentrationen.

**Abbildung 5.16:** Diffusions- und Thermoeffusionskoeffizienten von PS ( $M_w = 90 \text{ kg mol}^{-1}$ ) in Toluol als Funktion der Konzentration für verschiedene Temperaturen (oben) sowie als Funktion der Temperatur für verschiedene Massenbrüche (unten). Die durchgezogenen Linien stellen Orientierungshilfen für das Auge dar.



der Abfall des Diffusions- und Thermodiffusionskoeffizient trägt diesem sich ankündigenden Glasübergang Rechnung: für beide lässt sich ein Abfall der Werte um mehrere Dekaden beobachten. Offensichtlich beeinflusst der Glasübergang sowohl den Diffusions- als auch den Thermodiffusionskoeffizienten in der gleichen Art und Weise [29].

#### 5.4.2.2 Soret-Koeffizient



(a) Molmassen- und Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten für verschiedene Molmassen (angegeben in  $\text{kg mol}^{-1}$ ). Die experimentellen Daten sind der Literatur entnommen [103]. Die durchgezogenen Linien entsprechen Anpassungen nach Gleichung (5.4.5).

(b) Soret-Koeffizient von PS ( $M_w = 90 \text{ kg mol}^{-1}$ ) in Toluol als Funktion der Temperatur für verschiedene Massenbrüche. Die durchgezogenen Linien stellen die Anpassungen mit der Funktion  $S_T = S_T^0(T_0/T)^\gamma$  dar, mit  $S_T^0 = S_T(T_0)$  und  $T_0 = 298 \text{ K}$ . Die Zahlen an den Kurven kennzeichnen die entsprechende Polymermassenkonzentration.

**Abbildung 5.17:** Molmassen-, Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten von PS ( $M_w = 90 \text{ kg mol}^{-1}$ ) in Toluol. Beide Diagramme wurden bereits in [126] veröffentlicht.

**Messungen** Abbildung 5.17(a) zeigt die Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit des Soret-Koeffizienten. Die Messwerten sind von J. Rauch [103] übernommen. Es zeigt sich deutlich die starke Zunahme des Soret-Koeffizienten mit steigender Molmasse und sinkender Konzentration. Im Grenzfall großer Konzentration geht die Molmassenabhängigkeit verloren und alle Kurven kollabieren auf einer gemeinsamen Kurve mit der Steigung  $S_T \propto c^{-1}$ . Da  $D$  und  $D_T$  gleichermaßen durch den Glasübergang beeinflusst werden, ist im Soret-Koeffizient kein Anzeichen der anwachsenden mikroskopischen Reibung zu erkennen.

Abbildung 5.17(b) zeigt die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten für

PS( $M_w = 90 \text{ kg mol}^{-1}$ )/Toluol für verschiedene Konzentrationen zwischen  $c = 0.01$  und  $c = 0.76$ , die durch Messungen mit TDFRS gefunden wurden. Alle Kurven können mit einem Potenzgesetz  $S_T \propto T^{-\gamma}$  angepasst werden. Da im gesamten Konzentrationsbereich keine signifikanten Abweichungen des Exponenten  $\gamma$  gefunden wurden, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass diese Gesetzmäßigkeit auch auf andere Molmassen übertragen werden kann.

**Parametrisierung des Soret-Koeffizienten** Für eine Berechnung des stationären Polymer-Konzentrationsfeldes um ein geheiztes Kolloid wird eine Parametrisierung des Soret-Koeffizienten  $S_T(M, c, T)$  benötigt. Die Temperaturabhängigkeit wurde in Kapitel 5.4.2.2 erläutert. Zusammen mit den Messwerten aus Referenz [29, 103] (siehe Abbildung 5.17(a)) und den eigenen Messwerten für  $S_T(T)$  (siehe Abbildung 5.17(b)) liefert folgende Parametrisierung eine gute Beschreibung der experimentellen Daten:

$$S_T(M, c, T) = S_T(M, c, T_0) \left( \frac{T_0}{T} \right)^\gamma \quad (5.4.4)$$

$$S_T(M, c, T_0) = \frac{a}{1 + b c^\beta} \quad (5.4.5)$$

$$a = 3.294 \times 10^{-4} M^{0.58} \quad (5.4.6)$$

$$\beta = 35.42 M^{-0.5} + 0.82 \quad (5.4.7)$$

$$b = \frac{a}{0.012} - 1 \quad (5.4.8)$$

$$\gamma = 2.4 \quad (5.4.9)$$

Die Referenztemperatur ist  $T_0 = 298 \text{ K}$ , die Molmasse wird in  $\text{g mol}^{-1}$  angegeben. Die Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit wird vollständig in den Term  $S_T(M, c, T_0)$  gezogen.

Die Parametrisierung unterschätzt systematisch geringfügig die Werte von  $S_T$  bei hohen Molmassen und Konzentrationen um  $c = 0.3$ . Dessen ungeachtet spiegelt sie ausreichend gut und gleichzeitig nicht zu kompliziert die Messdaten wider und ist physikalisch gut motiviert: Das Skalengesetz für die Molmassenabhängigkeit des Soret-Koeffizienten im verdünnten Bereich kommt durch  $S_T(M, c = 0, T_0) = 3.294 \times 10^{-4} M^{0.58}$  zum Tragen; dabei tritt der Exponent 0.58 auf, der praktisch identisch ist zum Flory-Exponenten 0.588. Im halbverdünnten sowie konzentrierten Bereich verschwindet die Molmassenabhängigkeit, und insbesondere im Grenzfall  $c \rightarrow 1$  kann ein konstanter Wert von  $S_T(M, c \rightarrow 1, T_0) = 0.012 \text{ K}^{-1}$  angenommen werden. Auch die Steigung ist nicht mehr molmassenabhängig und beträgt  $(\partial S_T / \partial c)(M, c \rightarrow 1, T_0) \approx -0.01 \text{ K}^{-1}$ .

### 5.4.3 Konzentrationsfeld in Polystyrol/Toluol-Mischungen

#### 5.4.3.1 Analyse des stationären Feldes

Das stationäre Polymer-Konzentrationsfeld um ein geheiztes Kolloid kann durch die numerische Integration der erweiterten Flussgleichung berechnet werden. Aus

$$\mathbf{J} = -\rho D \nabla c - \rho c(1 - c) D_T \nabla T \quad (5.4.10)$$

folgt im stationären Zustand

$$\nabla c(\mathbf{r}) = -c(\mathbf{r})(1 - c(\mathbf{r})) S_T(M, c(\mathbf{r}), T(\mathbf{r})) \nabla T. \quad (5.4.11)$$

Im einfachsten Fall eines konstanten Soret-Koeffizienten  $S_T(M, c(\mathbf{r}), T(\mathbf{r})) = S_T$  erhält man durch Trennung der Variablen nach Einsetzen des Temperaturfeldes  $T(r) = T_0 + (T(R) - T_0) R/r$  in Kugelkoordinaten

$$\int_{c_0}^{c(r)} \frac{1}{c(1 - c)} dc = -S_T \int_{\infty}^r \frac{d}{dr'} \left[ T_0 + (T(R) - T_0) \frac{R}{r'} \right] dr'. \quad (5.4.12)$$

Die Integrationen können elementar ausgeführt werden und es ergibt sich für das Konzentrationsfeld die analytische Lösung

$$\Leftrightarrow c(r) = \left[ 1 + \frac{1 - c_0}{c_0} \exp \left( \frac{S_T (T(R) - T_0) R}{r} \right) \right]^{-1}. \quad (5.4.13)$$

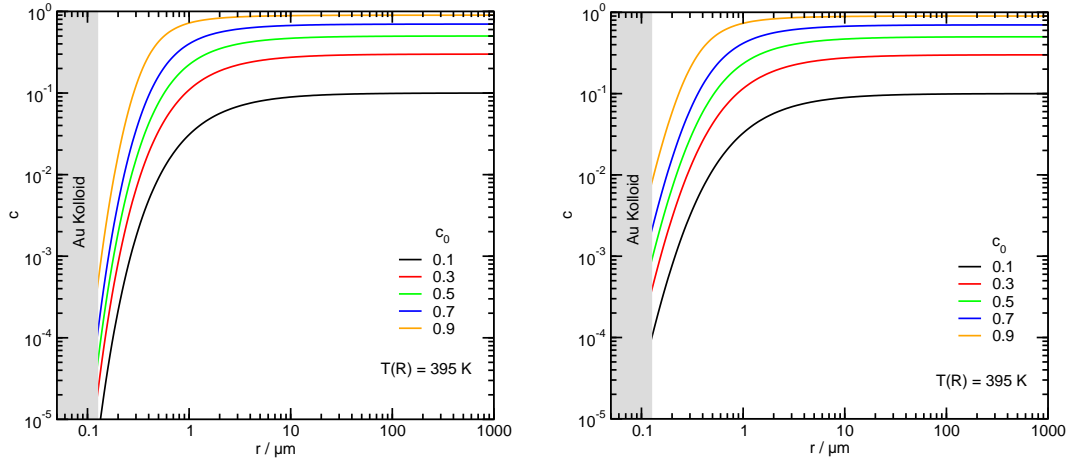
Da der Soret-Koeffizient nur im verdnnnten Bereich als konzentrationsunabhängig, aber immer noch temperatur- und molmassenabhngig betrachtet werden muss, kann Gleichung (5.4.13) nur in Grenzfällen als gültige Lösung betrachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten kann recht leicht implementiert werden, wenn  $S_T = S_T^0 (T_0/T(r))^\gamma$  eingesetzt wird. Die Integrale sind dann immer noch elementar zu lösen. Die Abbildungen 5.18(a) und 5.18(b) zeigen die Polymer-Konzentrationsprofile für die beiden gerade erläuterten Spezialfälle.

Im allgemeinen Fall allerdings müssen die Gleichungen (5.4.4) und (5.4.5) als analytischer Term für den Soret-Koeffizienten eingesetzt werden. Man erhält dann in Kugelkoordinaten wiederum durch Trennung der Variablen und mit  $T(r) = T_0 + (T(R) - T_0) R/r$ :

$$\int_{c_0}^{c(r)} \frac{1 + bc^\beta}{ac(1 - c)} dc = - \int_{\infty}^r \left( \vartheta \frac{R}{r'} + 1 \right)^{-\gamma} \frac{d}{dr'} \left[ T_0 + (T(R) - T_0) \frac{R}{r'} \right] dr' \quad (5.4.14)$$

mit der dimensionslosen Temperatur  $\vartheta = (T(R) - T_0) / T_0$ .

Diese Integrale sind aufgrund der Molmassen- und Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten nur für Spezialfälle analytisch zu lösen. So ist für PS ( $M_w =$



(a) Räumliche Konzentrationsprofile für verschiedene Gleichgewichtsmassenbrüche  $c_0$  in doppelt-logarithmischer Darstellung mit konstantem Soret-Koeffizienten  $S_T = 0.1 \text{ K}^{-1}$ .

(b) Räumliche Konzentrationsprofile für verschiedene Gleichgewichtsmassenbrüche  $c_0$  in doppelt-logarithmischer Darstellung mit temperaturabhängigem Soret-Koeffizienten  $S_T(T) = 0.1 \text{ K}^{-1} (T_0/T(r))^\gamma$  mit  $T_0 = 298 \text{ K}$ .

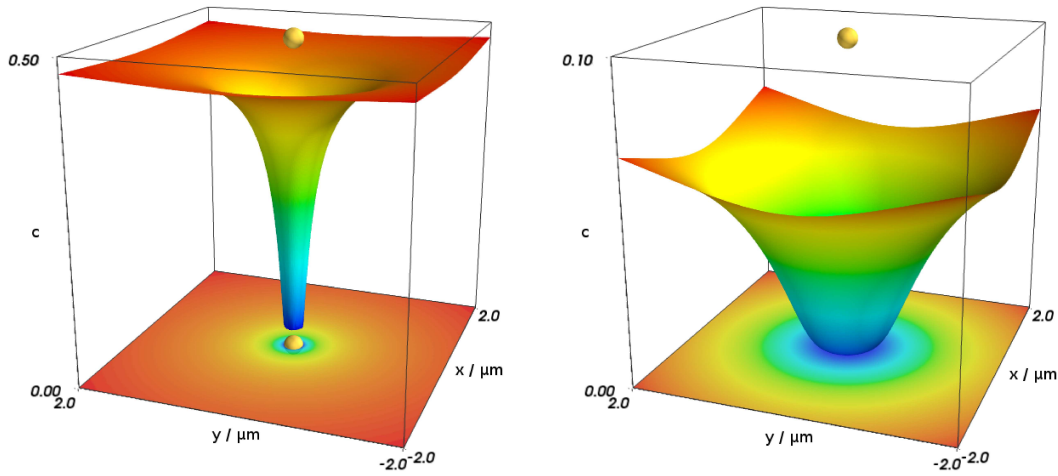
**Abbildung 5.18:** Räumliche Konzentrationsprofile für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen  $c_0$  in doppelt-logarithmischer Darstellung für einen konstanten Soret-Koeffizienten (links) und einen temperaturabhängigen Soret-Koeffizienten (rechts). Oberflächentemperatur  $T(R) = 395 \text{ K}$ .

$90 \text{ kg mol}^{-1}$ ) in Toluol  $\gamma = 2.4$  und  $\beta \approx 1$ . Für diesen Fall erhält man

$$(1 - c(r))^{b+1} - c(r) \frac{(1 - c_0)^{b+1}}{c_0} \times \exp \left[ -R (T(R) - T_0) \left( \frac{(\vartheta R + r)^{\gamma+1}}{r^{\gamma+1} \vartheta R \gamma + r^{\gamma+1} \vartheta R} - \frac{1}{\vartheta R \gamma + \vartheta R} \right) \right] = 0. \quad (5.4.15)$$

Da auch hier eine numerische Lösung für  $c(r)$  gesucht werden muss (zum Beispiel über ein Nullstellenverfahren nach Newton), ist es einfacher, direkt eine Lösung für Gleichung (5.4.14) zu berechnen. Insbesondere besteht dann auch die Freiheit, den Einfluss der Molmasse auf das Polymer-Konzentrationsfeld zu analysieren.

Die Abbildungen 5.19(b) und 5.19(a) zeigen beispielhaft die numerischen Lösungen für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen  $c_0$ . Dabei wurde für die dreidimensionalen Darstellungen die dritte Raumkoordinate zugunsten der Konzentration  $c$  geopfert. Die Rechnungen wurden für  $T(R) = 395 \text{ K}$ ,  $T_0 = 298 \text{ K}$  und  $M = 100 \text{ kg mol}^{-1}$  durchgeführt. Die starke Lokalisation der Konzentrationsblase im Fall  $c_0 = 0.5$  wird im Fall von  $c_0 = 0.1$  geringer, dafür nimmt allerdings der maximal erreichbare Kontrast zu.



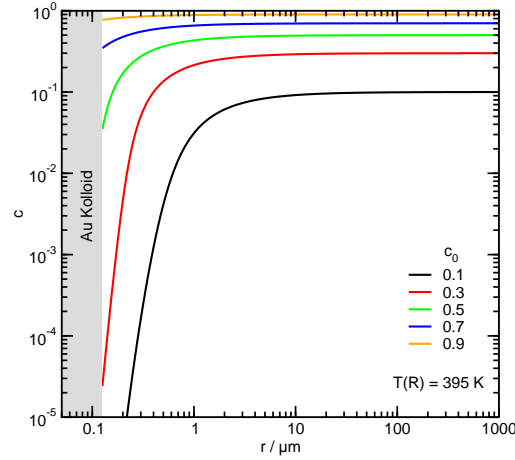
(a) Dreidimensionale Darstellung des Polymer-Konzentrationsfeldes für  $c_0 = 0.5$ .

(b) Dreidimensionale Darstellung des Polymer-Konzentrationsfeldes für  $c_0 = 0.1$ .

**Abbildung 5.19:** Dreidimensionale Darstellung des Konzentrationsfeldes für zwei verschiedene Gleichgewichtsmassenbrüche  $c_0$ .  $T(R) = 395$  K,  $M = 100$  kg mol<sup>-1</sup>. Das Kolloid in der Mitte des Bildes in maßstabsgetreu. Die Diagramme wurden bereits in [126] veröffentlicht.

Zusammen mit Abbildung 5.20 ist gut zu erkennen, dass im Falle der kleinsten Konzentration  $c_0 = 0.1$  die Konzentration im Bereich bis  $2R$  auf praktisch Null abgefallen ist ( $c < 10^{-5}$ ). Je höher die Gleichgewichtskonzentration  $c_0$  ansteigt, umso geringer wird der erreichbare Kontrast an der Oberfläche des Teilchens. Trotzdem ist selbst bei  $c_0 = 0.5$  noch eine Abnahme der Konzentration auf  $c \approx 0.03$  zu verzeichnen und selbst bei  $c_0 = 0.7$  kann noch ein Kontrast von 50 % erreicht werden. Die vollen Halbwertsbreiten (FWHM) betragen  $0.5 \mu\text{m}$  für  $c_0 = 0.5$  sowie etwa  $3 \mu\text{m}$  für  $c_0 = 0.1$ . Das Polymer-Konzentrationsfeld ist also räumlich stark an das Kolloid gekoppelt.

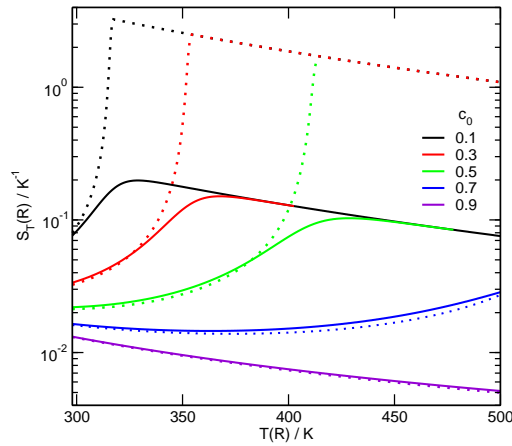
Die starke Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Soret-Koeffizienten führt zu einer ausgeprägten nicht-linearen Antwortfunktion der Polymer-Konzentration aufgrund zweier gegensätzlich wirkender Mechanismen. So ist aus Abbildung 5.17(a) ersichtlich, dass eine positive Rückkopplung auf das Konzentrationsfeld aufgrund der Zunahme des Soret-Koeffizienten mit abnehmender Konzentration wirkt. Im Fall der langen Ketten ( $M_w = 4060$  kg mol<sup>-1</sup>) durchläuft der Soret-Koeffizient Werte zwischen  $0.01 \text{ K}^{-1}$  im konzentrierten und  $2.25 \text{ K}^{-1}$  im verdünnten Bereich. Im Gegensatz zu dieser Selbstverstärkung bewirkt die Temperaturabhängigkeit eine negative Rückkopplung, die einer weiteren Abreicherung des Polymers entgegenwirkt. Da die negative Rückkopplungsschleife an das - für eine konstante Laserleistung - konstante Temperaturfeld gekoppelt ist, die positive Feedback-



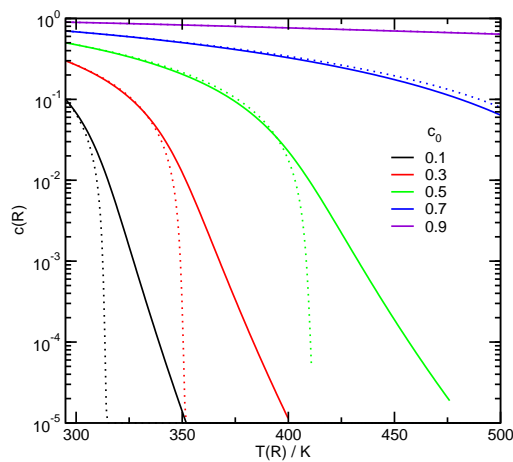
**Abbildung 5.20:** Räumliche Konzentrationsprofile für verschiedene Gleichgewichtsmassenbrüche  $c_0$  in doppelt-logarithmischer Darstellung unter Zuhilfenahme der Parametrisierung des Soret-Koeffizienten (5.4.4). Oberflächentemperatur des Kolloids  $T(R) = 395$  K, Molmasse des Polystyrols  $M = 100 \text{ kg mol}^{-1}$ . Diese Abbildung wurde bereits in [126] veröffentlicht.

Schleife aber an das variable systemabhängige Konzentrationsfeld koppelt, können abstandsabhängig überaus komplizierte Szenarien entstehen. Der Soret-Koeffizient kann sogar in einem bestimmten Abstand ein Maximum durchlaufen, wie in Abbildung 5.21 gezeigt. Für die Berechnung dieser Kurven wurde die Oberflächentemperatur zwischen Raumtemperatur und  $T(R) = 500$  K variiert. Die durchgezogenen Kurven kennzeichnen den Verlauf für  $M = 100 \text{ kg mol}^{-1}$ , die gestrichelten entsprechen  $M = 10\,000 \text{ kg mol}^{-1}$ .

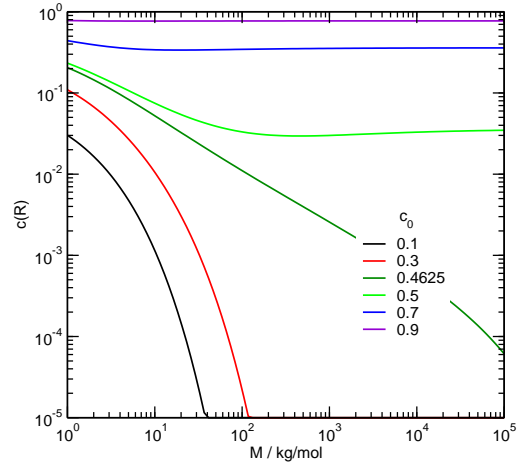
Zum besseren Verständnis ist es zweckmäßig, sich die stationäre Konzentration auf der Teilchenoberfläche als Funktion der Oberflächentemperatur anzusehen. Abbildung 5.22(a) zeigt diesen Plot wiederum für fünf verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen zwischen 0.1 und 0.9 für die Molmassen  $100 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $10\,000 \text{ kg mol}^{-1}$ . Im Fall des leichteren Polymers kann bereits für eine Temperaturerhöhung auf lediglich  $T(R) \approx 325$  K eine Abnahme der Konzentration auf 1 % der ursprünglichen Konzentration beobachtet werden; für  $c_0 = 0.3$  ist diese Abnahme bei  $T(R) \approx 360$  K erreicht. Die positive Rückkopplungsschleife ist besonders effektiv im Falle langer Ketten, daher wird im Folgenden nochmals auf Abbildung 5.22(a) verwiesen. Die starke Zunahme des Soret-Koeffizienten im verdünnten Bereich führt zu einer vollständigen Verdrängung des Polymers an der Teilchenoberfläche sobald ausreichend kleine Konzentrationen erreicht sind. Deswegen sind bis in den halbverdünnten Bereich keine Unterschiede zwischen den Kurven für  $100 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $10\,000 \text{ kg mol}^{-1}$  auszumachen. Eine weitere Abreicherung des Polymers findet nur im Falle des langkettigen Polymers statt, die Konzentration setzt ihren extremen



**Abbildung 5.21:** Soret-Koeffizient  $S_T(R)$  als Funktion der Oberflächentemperatur  $T(R)$ . Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Molmasse  $M = 100 \text{ kg mol}^{-1}$ , die gestrichelten  $M = 10\,000 \text{ kg mol}^{-1}$ . Dieses Diagramm wurde bereits in [126] veröffentlicht.



(a) Polymerkonzentration an der Teilchenoberfläche als Funktion der Oberflächentemperatur. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Molmasse  $M = 100 \text{ kg mol}^{-1}$ , die gestrichelten  $M = 10\,000 \text{ kg mol}^{-1}$ .



(b) Molmassenabhängigkeit der Polymerkonzentration an der Kolloidoberfläche;  $T(R) = 395 \text{ K}$ .

**Abbildung 5.22:** Polymerkonzentration an der Teilchenoberfläche als Funktion der Oberflächentemperatur bzw. Molmasse. Beide Diagramme wurden bereits in [126] veröffentlicht.



Abfall weiter fort. Nur für sehr konzentrierte Lösungen überwiegt die negative Rückkopplungsschleife und verhindert eine effiziente Konzentrationsverringering an der Kolloidoberfläche ( $c_0 = 0.9$  in Abbildung 5.21).

Die Molmassenabhängigkeit wird deutlich, wenn man  $c(R)$  als Funktion der Molmasse plottet, wie es in Abbildung 5.22(b) gezeigt ist. Für die beiden kleinsten Konzentrationen ( $c_0 = 0.1$  und  $0.3$ ) wird eine vollständige Verdrängung des Polymers bereits für kurze Ketten erreicht. Aber bereits bei  $c_0 = 0.5$  und höher ist keine vollständige Abreicherung mehr zu erreichen, unabhängig von der Kettenlänge. Der Übergang findet knapp oberhalb von  $c_0 = 0.4625$  statt. Dieser Kurve kann angesehen werden, dass die Krümmung zunächst ( $M < 100 \text{ kg mol}^{-1}$ ) negativ ist, kurzzeitig positiv wird, schlussendlich für hohe Molmassen aber wieder negativ wird.

**Experimentelle Untersuchung** Abbildung 5.23 zeigt einer Phasenkontrastaufnahme der Toluol-Blase, die sich nach  $0.3 \text{ s}$  um ein geheiztes Kolloid gebildet hat. Der stationäre Zustand ist bereits voll ausgebildet. Die Leistung des fokussierten Lasers ist ungefähr  $1.5 \text{ mW}$ , korrespondierend mit einer Oberflächentemperatur von wenigen Hundert Kelvin. Die genaue Temperatur ist allerdings abhängig davon, wo genau das Kolloid sich innerhalb des Laserprofils befindet (siehe Kapitel 3.2.2).

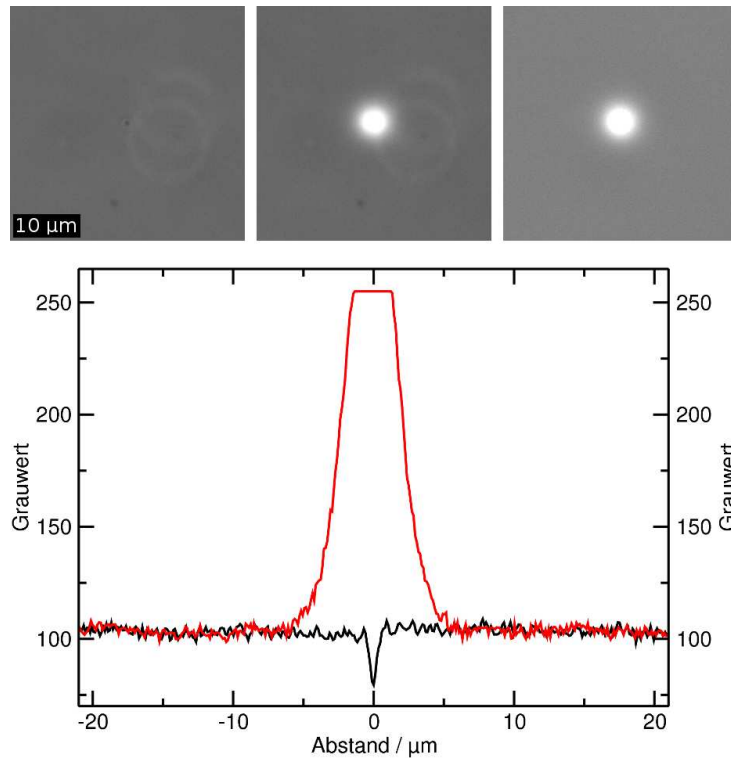
Obwohl die Siedetemperatur von Toluol bei etwa  $T_{\text{sied}} = 111^\circ\text{C}$  liegt, findet kein Verdampfen des Lösungsmittels statt. Der Grund dafür ist in den Kapillardrücken zu finden [139, 140]. Dieser Druck wird auch Laplace-Druck genannt und beschreibt die Tatsache, dass es Arbeit kostet, eine Grenzfläche aufzubauen; diese Arbeit ist invers proportional zum Radius der Kugel, die aufgebaut werden soll und wird im Folgenden abgeschätzt. Im Gegensatz zu den Berechnungen von Merabia et al. [140] befindet sich das Kolloid aber in einer binären Mischung und nicht in einem ein-komponentigen Fluid.

Zur Vereinfachung sei aber angenommen, dass die Konzentration des Polymers in der Nähe des Kolloids tatsächlich auf Null abgenommen hat. Es muss also nur eine Blase aus reinem Toluol betrachtet werden. Zunächst muss berechnet werden, wie groß die Kugel sein würde, das heißt, in welchem Abstand vom Kolloid ist die Temperatur unter die Siedetemperatur gefallen. Im „schlechtesten“ Fall befand sich das Teilchen in der Mitte des Laserstrahls; die Zunahme seiner Oberflächentemperatur wäre dann  $T(R) - T_0 = 440 \text{ K}$  gewesen. Der Versuch wurde bei Raumtemperatur ( $T_0 = 23^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Der Abstand, bei dem die Temperatur  $\delta T = T_{\text{sied}} - T_0 = 111^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C} = 88^\circ\text{C}$  beträgt, berechnet sich durch

$$r(\delta T) = \frac{P_{\text{abs}}}{4\pi\kappa\delta T} \approx 625 \text{ nm} \quad (5.4.16)$$

unter der Annahme einer konstanten Wärmeleitfähigkeit  $\kappa \approx 0.134 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-1}$  des





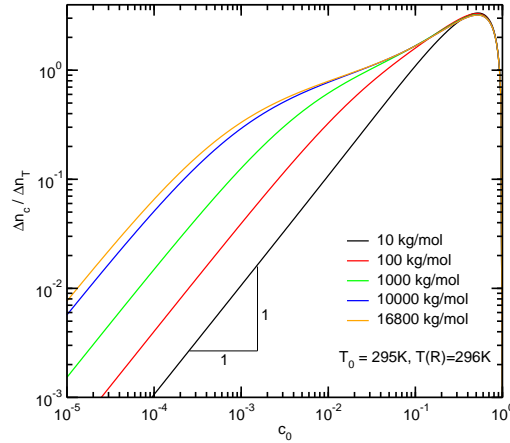
**Abbildung 5.23:** Phasenkontrastaufnahmen einer Temperatur- und Lösungsmittelblase um eine Kolloid vor dem Einschalten des Lasers (oben links) und knapp 0.3s danach (oben Mitte). Zusätzlich sieht man in den Bildern links und in der Mitte Abbildung vom Phasenring; bei denen handelt es sich um Artefakte, ebenso wie bei den Ringen um die Kolloide. Um diesen Fehler zu eliminieren, wurde das Anfangsbild als Referenz abgezogen (oben rechts). Die zugehörigen Grauwerte als Querschnitt über ein Teilchen zeigt das untere Bild. Molmasse  $M_w = 16\,800\text{ kg mol}^{-1}$ , Polymerkonzentration  $c_0 = 0.01$ .

reinen Toluols [141]. Der Kapillardruck in diesem Abstand beträgt [133]

$$P_K = \frac{\sigma}{r} = 46 \times 10^3 \text{ N m}^{-2} \quad (5.4.17)$$

mit der Oberflächenspannung  $\sigma = 29 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$  [142]. Der Dampfdruck von Toluol beträgt allerdings nur etwa  $3.79 \times 10^3 \text{ N m}^{-2}$  [143] und ist damit deutlich kleiner, als der Kapillardruck. Eine Verdampfung des Lösungsmittels ist damit selbst unter der Annahme einer maximalen Erwärmung des Kolloids ausgeschlossen.

Die Breite der Konzentrationsverteilung kann aus dem Querschnitt der Grauwerte über die Mitte des Teilchens abgeschätzt werden. Sie beträgt einige Mikrometer, zeigt also eine deutliche Verbreiterung, die für den stark nichtlinearen gesättigten Bereich mit vernachlässigbarer Polymerkonzentration an der Teilchenoberfläche ty-



**Abbildung 5.24:** Verhältnis der Amplituden der Temperatur- und Konzentrationsverschiebung im linearen Regime.

pisch ist.

Darüber hinaus muss berücksichtigt werden, dass eine Phasenkontrastabbildung nicht a priori zwischen Brechungsindexunterschieden aufgrund einer Temperaturänderung oder einer Konzentrationsänderung unterscheidet. Im linearen Regime kann das Verhältnis zwischen Brechungsindexänderung aufgrund der Konzentration  $\Delta n_c$  und der Temperatur  $\Delta n_T$  mittels

$$\frac{\Delta n_c}{\Delta n_T} = S_T(M, T_0, c_0) c_0 (1 - c_0) \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)_{p,T} \left( \frac{\partial n}{\partial T} \right)_{p,c}^{-1} \quad (5.4.18)$$

berechnet werden. Dies entspricht auch dem Amplitudenverhältnis der Beugungseffizienz bei einer TDFRS-Messung.

Für die in Abbildung 5.23 gezeigte Messung, bei der  $c_0 = 0.01$  war, ergibt sich ein Kontrast von 0.08. Für höhere Konzentrationen steigt der Kontrast auf einen maximalen Wert von 3.3 bei  $c_0 = 0.51$  an (siehe Abbildung 5.24). Messungen bei dieser Konzentration waren mit der hochmolekularen Lösung aufgrund der hohen Viskosität nicht möglich. Da aber in diesem Bereich keine Molmassenabhängigkeit mehr vorhanden ist, weil der Soret-Koeffizient auf einer Masterkurve kollabiert (siehe Abbildung 5.17(a)), konnte auf eine Molmasse  $M_w = 17.7 \text{ kg mol}^{-1}$  zurückgegriffen werden.

Abbildung 5.25 zeigt die Temperatur- und Konzentrationsfelder um ein lasergeheiztes Goldkolloid in einer PS/Toluol-Lösung ( $M_w = 17.7 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $c = 0.5$ ), wobei ein Bild mit ausgeschaltetem Laser als Hintergrund abgezogen wurde. An den Grauwerten ist zu erkennen, dass selbst bei moderaten  $\delta T(R)$  ein Brechungsindexfeld entsteht, dessen Durchmesser bedeutend langsamer abfällt, als es ein  $1/r$ -Temperaturfeld vermuten lassen würde. Da die Phasenkontrasttechnik als Durch-



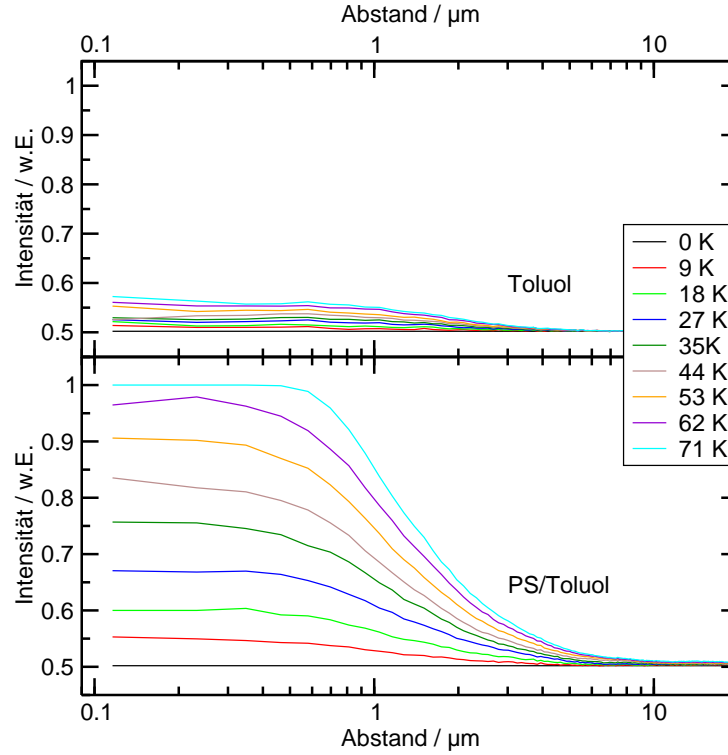
**Abbildung 5.25:** Phasenkontrastaufnahmen einer Temperatur- und Konzentrationsblase um ein lasergeheiztes Goldkolloid in einer PS/Toluol-Lösung ( $M_w = 17.7 \text{ kg mol}^{-1}$  und  $c = 0.5$ ). Die Oberflächentemperaturzunahmen betragen  $\delta T(R) = 4 \text{ K}$  (links),  $\delta T(R) = 13 \text{ K}$  (Mitte) und  $\delta T(R) = 30 \text{ K}$  (rechts). Der Laser hatte einen Durchmesser bei  $e^{-2}$  von  $26 \mu\text{m}$  und zur besseren Sichtbarkeit wurde das Bild mit ausgeschaltetem Laser von allen abgezogen. Die Länge der Skala ist  $5 \mu\text{m}$ . Diese Abbildung ist ähnlich bereits in [126] veröffentlicht.

lichtmethode die Phasenverschiebungen entlang der Probe aufsummiert, ist keine lineare Abbildung zwischen Brechungsindex und Grauwert zu erwarten.

Zur Verdeutlichung, dass es sich bei den Messungen tatsächlich um Abbildungen eines Konzentrationsfeldes handelt, zeigt Abbildung 5.26 die radial gemittelten Grauwerte für verschiedene Oberflächentemperaturen in reinem Toluol und in der binären Mischung PS/Toluol. Die Zunahme der Intensität der Bilder zwischen der kleinsten und größten Oberflächentemperatur beträgt beim reinen Toluol weniger als 20 %, in der binären Mischung aber mehr als 100 %. Die Amplitudenmodulation ist nicht so groß, wie es nach Abbildung 5.26 zu erwarten wäre. Zu den Abweichungen tragen mehrere Dinge bei. Zum einen muss die fehlende Linearität der Phasenkontrastabbildung berücksichtigt werden. Zum anderen kann, gerade bei den großen Oberflächenerwärmungen, nicht vorausgesetzt werden, noch im linearen Regime zu sein. In diesem Fall wäre Gleichung (5.4.18) nicht mehr gültig. Als größtes Problem kann identifiziert werden, dass die Messungen in unterschiedlichen Proben, daher auch an unterschiedlichen Goldkolloiden gemacht wurde. Je nach individueller Form und Größe (siehe Kapitel 4.3) wird dies zu weiteren Abweichungen führen. Unabhängig von all diesen Problemen ist der Unterschied signifikant und ein sicheres Indiz für den Soret-Effekt.

### 5.4.3.2 Betrachtung der Dynamik

**Allgemeine Bemerkungen** Bisher wurde nur eine Analyse der statischen Verhältnisse durchgeführt. Im Folgenden werden die verschiedenen Zeitskalen betrachtet, auf denen die oben erläuterten Prozesse ablaufen, denn sie haben direkte Konsequenzen für die Umgebung, die ein Kolloid spürt. Bei jeder Verrückung, sei es durch einen diffusiven Schritt oder durch photonische Kräfte, muss sich das Temperatur-



**Abbildung 5.26:** Radial gemittelte relative Intensitäten als Funktion des Abstands von der Heizquelle für verschiedene Oberflächentemperaturen  $T(R) - T_0$  (farbkodiert) in Toluol (oben) und einer Polymerlösung (unten,  $M_w = 17.7 \text{ kg mol}^{-1}$ ,  $c = 0.5$ )

und Konzentrationsfeld den neuen Randbedingungen anpassen. Bis sich der neue stationäre Zustand eingestellt hat, spürt das Teilchen noch den Randbereich der ursprünglichen Konzentrationsblase, entsprechend auch die Retardierung des Konzentrationsfeldes. Diese Konstellation kann auf mittleren Zeitskalen zu sub- und superdiffusivem Verhalten führen [69].

Da es sich beim Temperaturfeld um ein Potenzgesetz handelt, kann keine intrinsische Längenskala definiert werden. Aber als charakteristische Länge kann  $l_c \approx 1 \mu\text{m}$  angenommen werden. In diesem Abstand ist die Temperatur auf 10 Prozent des ursprünglichen Wertes abgefallen. Darüber hinaus ist auch das Konzentrationsfeld zum größten Teil in diesem Bereich lokalisiert, solange vom Bereich der extremen Sättigung abgesehen wird (Abbildung 5.20).

Man kann für drei Prozesse in dem oben vorgestellten System Zeitskalen definieren:

1. Thermische Diffusivität der Polymerlösung
2. Diffusion der Polymerlösung

### 3. Diffusion des Kolloids.

Diese Zeitskalen können separieren, je nach Molmasse und Konzentration des Polymers und Abmessungen des Kolloids können sie aber auch überlappen. Die Auswirkungen sollen in diesem Abschnitt diskutiert werden.

**Thermische Diffusivität der Polymerlösung** Dabei handelt es sich um die Zeitskala, die zum Ausbilden des Temperaturprofils benötigt wird. Sie beträgt in dem gemessenen System PS/Toluol  $D_{\text{th}} \approx 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und damit kann eine charakteristische Zeit  $\tau_{\text{th}} \sim l_c^2/D_{\text{th}} = 10^{-5} \text{ s}$  definiert werden.

**Diffusion des Kolloids** Der Diffusionskoeffizient eines Kolloids  $D_{\text{tr}}$  kann aus der Stokes-Einstein-Beziehung  $D_{\text{tr}} = k_B T (6\pi\eta R)^{-1}$  abgeschätzt werden. Abhängig von der Polymerkonzentration variiert die Viskosität über viele Größenordnungen, aber im Falle makroskopischer Toluolanreicherung in Teilchennähe kann die Viskosität des Lösungsmittels verwendet werden. Vernachlässigt man zunächst die Temperaturabhängigkeit der Viskosität, so erhält man bei Raumtemperatur  $T = 25^\circ \text{C}$  mit  $\eta_s \approx 0.558 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$  für den Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{tr}} \approx 3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Eine typische Diffusionszeit des Kolloids kann dann durch  $\tau_{\text{tr}} \sim l_c^2/D_{\text{tr}} = 0.3 \text{ s}$  abgeschätzt werden. Nach [144] kann die Viskosität reinen Toluols für  $T = 398 \text{ K}$ , was  $\delta T(R) = 100 \text{ K}$  entspricht, mit  $\eta_s \approx 0.224 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$  angegeben werden. Diffusionskoeffizient und -zeit betragen mit diesen Werten  $D_{\text{tr}} \approx 1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  und  $\tau_{\text{tr}} \approx 0.1 \text{ s}$ .

**Diffusion der Polymerlösung** Der Diffusionskoeffizient des Polymers  $D$  bestimmt die Zeitskala der Blasenbildung. Er kann im verdünnten Bereich für hohe Molmassen als identisch zu dem eines Kolloids angenommen werden [29]. Oberhalb der Überlappkonzentration wird die Diffusion des verschlachten Polymers schneller und hat ein Maximum von  $D \approx 2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  bei  $c \approx 0.3$ . Mit steigender Konzentration kommt der Einfluss des Glasübergangs zum Tragen und entsprechend wird  $D$  wieder vergleichbar mit  $D_{\text{tr}}$  im Bereich  $c \approx 0.8$ . Die mit diesen Diffusionskoeffizienten verbundenen Zeitskalen liegen daher im Bereich  $0.005 \text{ s}$ - $0.1 \text{ s}$ .

**Fazit** Aufgrund der starken Konzentrationsabhängigkeit von  $D$  kann die Blasenbildung nicht durch eine einzige Zeitkonstante charakterisiert werden. Ohne eingehende numerische Analyse der Dynamik kann aber gesagt werden, dass die Diffusion des Kolloids in der Nähe des Zentrum und die Blasen Neubildung auf vergleichbaren Längenskalen abläuft und daher eine starke Kopplung beider Bewegungen zu erwarten ist. Zusätzliche äußere Kräfte können diesen Effekt noch verstärken.

#### 5.4.4 Viskositätsfeld in Polystyrol/Toluol-Mischungen

Die Temperatur- und Konzentrationsänderung der Matrix in der Umgebung des Kolloids führt zu einer dramatischen Änderung der Viskosität auf einer Längenskala von Mikrometern. Der Grund dafür ist in drei verschiedenen Beiträgen zu finden, die nicht direkt miteinander verbunden sind, aber alle zur Folge haben, dass die Viskosität vermindert wird (siehe Kapitel 3.5.2).

Aufgrund der starken Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität sowie der räumlichen Variation von  $T$  und  $c$ , wird sofort offensichtlich, dass auch  $\eta$  eine Funktion dieser Parameter wird und als  $\eta(c, T, M, r)$  beschrieben werden muss.

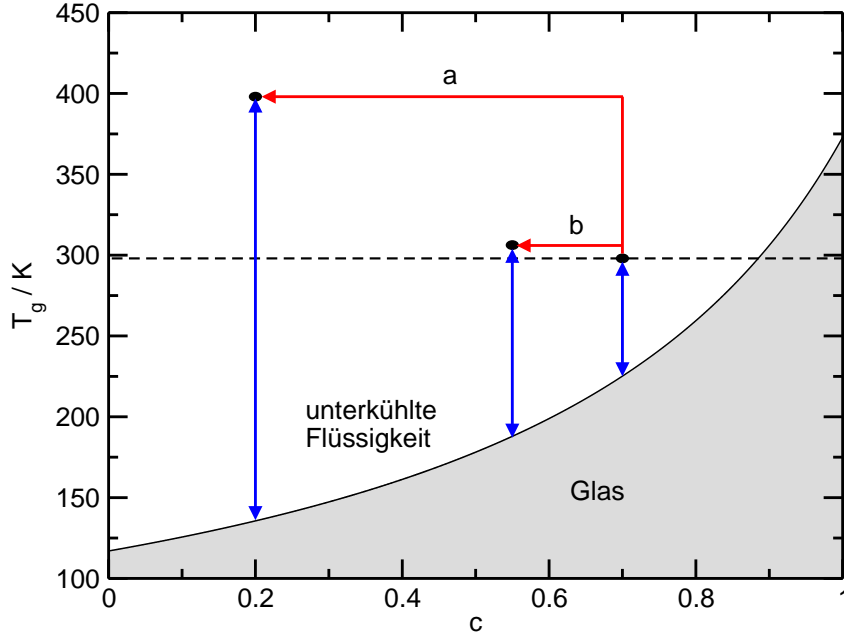
In Kapitel 3.5.2 wurden bereits die Grundlagen der Viskosität von Polymerlösungen diskutiert. Diese Skalengesetze für die Molmassenabhängigkeit reproduzieren zwar die wichtigen Vorhersagen des Reptationsmodells, aber es fehlen korrekte Proportionalitätsfaktoren und sie unterschätzen auch die gemessene Viskositätszunahme mit steigender Kettenlänge und Konzentration. Für eine korrekte Beschreibung wird auf eine empirische Parametrisierung der Viskosität  $\eta_p$  halbverdünnter PS/Toluol-Lösungen von Kulicke und Kniewske [95] zurückgegriffen, die ähnlich auch von Adam und Delsanti [91] benutzt wird:

$$\eta_p = \eta_s(T) \tilde{\eta}_p(c, M) \quad (5.4.19)$$

$$\tilde{\eta}_p(c, M) = CKM^\alpha + C^2K^2M^{2\alpha}K_H + C^nK^nM^{n\alpha}B_n + 1 \quad (5.4.20)$$

mit den numerischen Faktoren  $\eta_s = 0.558 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ ,  $K = 8.62 \times 10^{-3}$ ,  $\alpha = 0.736$ ,  $K_H = 0.40$ ,  $n = 4.55$  und  $B_n = 2.474 \times 10^{-3}$ . Dabei ist  $C$  die Konzentration in  $\text{g cm}^{-3}$ , die aber im Allgemeinen praktisch identisch zum Massenbruch angenommen werden kann. Die Messungen von Kulicke und Kniewske wurden nur bis zu einer Konzentration von etwa 10 % bei 25 °C durchgeführt. Die Zunahme der mikroskopischen Reibung kommt in obiger Gleichung nicht vor; vielmehr beschreibt sie den Anteil durch Verschlaufungen des Polymers. Trotzdem erwartet man eine korrekte Beschreibung der Verschlaufungen, da Gleichung (5.4.20) das richtige Skalengesetz für die Molmassen- und Konzentrationsabhängigkeit für halbverdünnte Lösungen reproduziert und insbesondere auch kompatibel mit der Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung (3.5.9) ist. Auch wenn der Anstieg der mikroskopischen Reibung den Verschlaufungsanteil überdeckt und letzterer alleine nicht messbar ist, stellt Gleichung (5.4.20) eine adäquate Beschreibung von  $\eta_p(M, c)$  dar.

Die Temperaturabhängigkeit der Glasstemperatur sowie der Abstand zur Glasstemperatur wird, wie in Kapitel 3.5.2 erörtert, über eine William-Landel-Ferry-Gleichung sowie die Fox-Gleichung in das Modell eingebaut. Dabei muss allerdings jetzt die Glasstemperatur  $T_g$  durch eine konzentrationsabhängige Funktion  $T_g(c)$  ersetzt werden. Insbesondere der Abstand zur Glasstemperatur hat dramatischen Einfluss auf die Viskosität einer Polymerlösung.



**Abbildung 5.27:** Darstellung der Fox-Gleichung (3.5.11) für das System Polystyrol/Toluol. Aufgrund des hohen Kontrastes in den Glasübergangstemperaturen bewirkt auch eine Konzentrationsverschiebung eine signifikante Änderung im Abstand zu  $T_g$ . Diese Abbildung ist ähnlich bereits in [126] veröffentlicht worden.

Um dies zu verdeutlichen ist für eine hypothetische, aber nicht unrealistische Temperaturerhöhung um 100 K an der Oberfläche eines Kolloids, das in einer Polymerlösung mit der Konzentration  $c = 0.7$  suspensiert ist, durch den Pfad (a) in Abbildung 5.27 eine mögliche Konzentrationsverschiebung aufgrund des Soret-Effekts angedeutet. Deutlich wird die Zunahme des Abstandes zur Glastemperatur, die mit einer Verringerung der Viskosität verknüpft ist. Selbst im Abstand von  $\approx 1 \mu\text{m}$ , wo die Temperatur bereits auf etwa 10 % des Wertes bei  $T(R)$  abgefallen ist, erfährt die Probe eine beachtliche Konzentrationsverschiebung aufgrund der starken Nichtlinearität des Soret-Effekts (Pfad (b)). Damit verknüpft ist wiederum eine Zunahme des Abstandes zur Glastemperatur und eine Minderung des Viskosität.

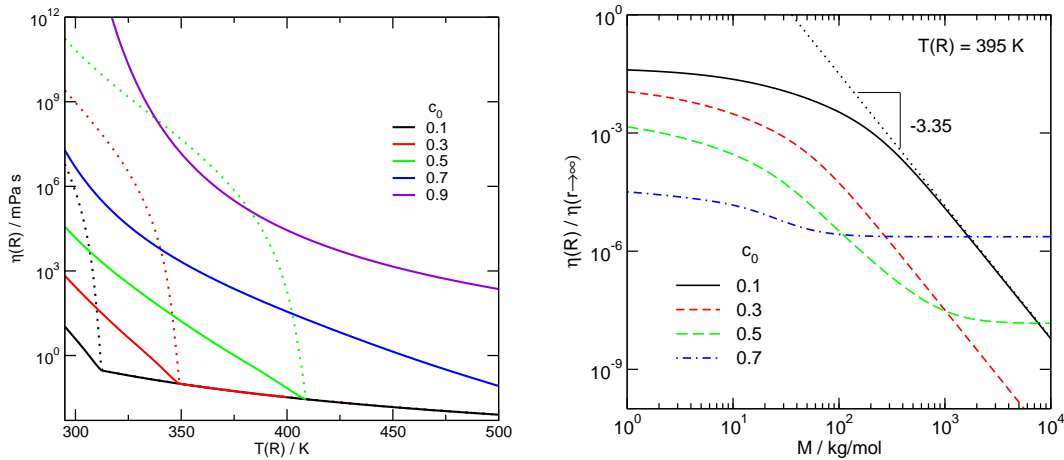
Alle drei Beiträge zur Viskosität werden nun kombiniert und ergeben

$$\log \eta(T, c, M) = \log \eta_s(T_0) + \log \tilde{\eta}_p(c, M) - \log a_T(T, c) + \log a_T(T_0, 0) \quad (5.4.21)$$

mit einer Referenztemperatur  $T_0 = 298 \text{ K}$ . Damit wurde ein Ausdruck für die makroskopische Scherviskosität gefunden, der die Viskosität auf zwei unterschiedlichen Längenskalen beschreibt.

Mit der numerischen Lösung für  $c(r, T(r))$  können auch die Viskositätsfelder berechnet werden. Abbildung 5.28(a) zeigt, wie sich die Viskosität als Funktion der Oberflächentemperatur entwickelt. Bemerkenswert ist, dass sich für hochpolymere





(a) Die Viskosität an der Teilchenoberfläche als Funktion der Oberflächentemperatur für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen. Die Molmassen sind  $100 \text{ kg mol}^{-1}$  (durchgezogenen Linien) und  $10\,000 \text{ kg mol}^{-1}$  (gestrichelte Linien)

(b) Relative Viskositätsänderung an der Teilchenoberfläche als Funktion der Polymermolmasse für  $T(R) = 395 \text{ K}$

**Abbildung 5.28:** Das Viskositätsfeld als Funktion der Oberflächentemperatur (links) sowie die relative Viskosität als Funktion der Molmasse (rechts). Beide Diagramme wurden bereits in [126] veröffentlicht.

Polystyrol-Lösungen die Viskosität bereits bei wenigen Kelvin Temperaturerhöhung dramatisch ändert. Dieser Effekt ist auf die starke Konzentrationsänderung zurückzuführen; ein Einfluss der geringen Temperaturänderung auf die Viskosität in unären Proben hätte keine Auswirkungen diesen Ausmaßes.

Für die relative Viskositätsänderung (Abbildung 5.28(b)) können zwei Regime unterschieden werden. Die nahezu horizontalen Bereiche (also molmassenunabhängig) sind charakteristisch für den Glaseffekt, bei dem die Viskositätsänderung hauptsächlich durch den Abstand zu  $T_g$  aufgrund, gleichermaßen, der Konzentrations- und Temperaturänderung zu Stande kommt. Dies tritt verstärkt in dem Bereich hervor, wo die Nichtlinearität der WLF-Gleichung wichtig wird (höhere Polymerkonzentration). Dieser Effekt bleibt auch in dem Bereich hoher Konzentrationen und langer Ketten dominierend, da dort praktisch kein Ausbleichen des Polymers möglich ist. Das zweite Regime (mit der Steigung 3.35) ist charakteristisch für den Verschlaufungseffekt der Gleichgewichtsviskosität und wird beobachtet, wenn das Polymer praktisch vollständig von der Teilchenoberfläche verdrängt wurde.



### 5.4.5 Konzentrationsfeld im System Pullulan/Wasser

Neben einem System, das wie PS/Toluol im gesamten Konzentrations- und Molmassenbereich einen positiven Soret-Koeffizienten besitzt, ist es interessant, ein System mit Vorzeichenwechsel zu untersuchen. Hier wird beispielhaft das System Pullulan/Wasser behandelt. Bei Pullulan handelt es sich um ein Polysaccharid. Messungen des Soret-Koeffizienten dieses Systems mit  $C = 5.0 \text{ g l}^{-1}$  von Kishikawa et al. ergaben, dass die Temperaturabhängigkeit durch

$$S_T(T) = S_T^\infty \left[ 1 - \exp \left( \frac{T_{\text{inv}} - T}{T'_0} \right) \right] \quad (5.4.22)$$

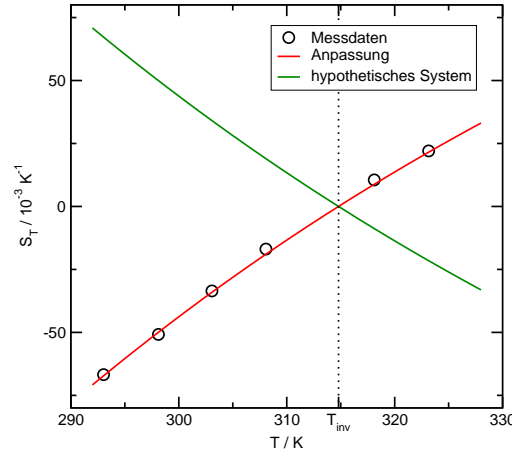
parametrisiert werden kann [145, 146]. Dabei ist  $S_T^\infty = 0.23 \text{ K}^{-1}$  der Soret-Koeffizient bei hohen Temperaturen,  $T_{\text{inv}} = 314.8 \text{ K}$  die Temperatur des Vorzeichenwechsels und  $T'_0 = 84.9 \text{ K}$  charakterisiert die Stärke der Temperaturabhängigkeit [145].  $T'_0$  darf nicht mit der Referenztemperatur  $T_0$  verwechselt werden.

Abbildung 5.29 zeigt die Daten aus [145] (Kreise) zusammen mit der Parametrisierung (5.4.22) (rote Linie). Darüber hinaus ist ein hypothetisches System skizziert, dessen Temperaturabhängigkeit gerade invers zu Pullulan/Wasser verläuft (grüne Linie). Eine negative Steigung der Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten, allerdings ohne Nulldurchgang, findet man zum Beispiel in Ethanol-Wasser-Mischungen. Die Steigung ist in diesem System wiederum konzentrationsabhängig [147]. In Benzol/Cyclohexan-Mischungen tritt bei etwa  $c = 0.8$  eine Temperaturabhängigkeit mit negativer Steigung und gleichzeitigem Nulldurchgang zu Tage [25]. Da der Betrag des Soret-Koeffizienten aber kleiner als  $5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  ist, wird die Konzentrationsverschiebung entsprechend gering ausfallen.

Da keine konzentrationsabhängigen Messungen für das System Pullulan/Wasser bekannt sind, wird angenommen, dass sich  $S_T$  allein durch die Temperaturabhängigkeit beschreiben ließe. Setzt man diese Parametrisierung zusammen mit dem Temperaturfeld in Gleichung (5.4.11) ein, so kann das Konzentrationsfeld numerisch berechnet werden:

$$\int_{c_0}^{c(r)} \frac{1}{c(1-c)} dc = \int_{\infty}^r \frac{T_0 \partial R}{r^2} S_T^\infty \left[ 1 - \exp \left( \frac{T_{\text{inv}} - T(r)}{T'_0} \right) \right] dr \quad (5.4.23)$$

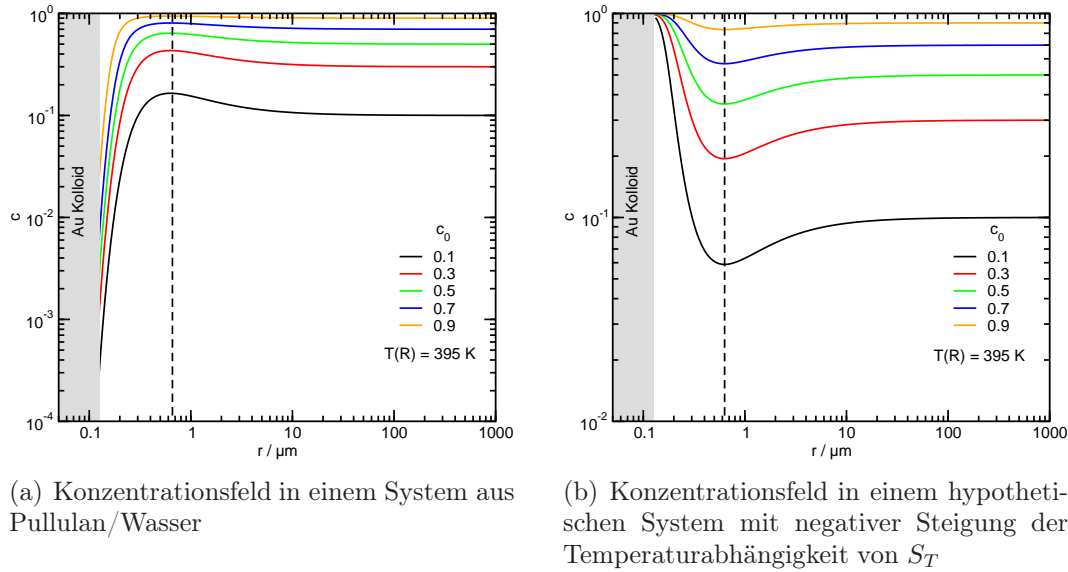
Die numerische Integration dieser Gleichung mit  $T(R) = 395 \text{ K}$  und  $T_0 = 295 \text{ K}$  liefert die in Abbildung 5.30(a) dargestellten Daten. Im Gegensatz zu einem System mit durchweg positivem Soret-Koeffizienten spiegelt sich in dem nicht-monotonen Verlauf von  $c(r)$  die Abhängigkeit von  $S_T(T)$  wider. Das Maximum der Konzentration liegt  $c_0$ -unabhängig bei  $r_0 = 0.659 \text{ }\mu\text{m}$  (gestrichelte Linie in Abbildung 5.30(a)). Die Unabhängigkeit von  $c_0$  ist eine Folge der fehlenden Konzentrationsabhängigkeit in  $S_T$ .  $r_0$  ist nahezu der Abstand, bei dem das Temperaturfeld  $T(r)$  auf  $T_{\text{inv}}$  abgefallen ist. Analytisch beträgt dieser  $0.631 \text{ }\mu\text{m}$ .



**Abbildung 5.29:** Soret-Koeffizient als Funktion der Temperatur für das System Pullulan/Wasser. Die Messdaten (schwarze Kreise) sowie die Parametrisierung gemäß Gleichung (5.4.22) (rote Kurve) wurden Referenz [145] entnommen. Die grüne Kurve zeigt den Soret-Koeffizienten für ein hypothetisches System mit monoton fallenden Werten.

Um das geheizte Teilchen bildet sich eine Kugelschale mit  $c < c_0$ . Dies ist der Bereich, der mit einem positiven Soret-Koeffizienten verknüpft ist. Aufgrund des abstandsabhängigen Temperaturgradienten, und daher abnehmenden Soret-Koeffizienten zu negativen Werten hin sammelt sich das Polymer in einer weiteren Kugelschale mit  $c > c_0$ . Für große Abstände nähert sich die Konzentration wieder dem Gleichgewichtswert an. Diese Kugelschalen lassen sich auch sehr gut in Abbildung 5.31(a) erkennen, wo die Konzentration farbkodiert für  $c_0 = 0.1$  dargestellt ist. Um das Teilchen selbst, das als graue Fläche dargestellt ist, ist ein schmaler Rand in schwarz und rot zu sehen, der in  $c < c_0$  entspricht und nach Abbildung 5.30(a) im Bereich  $R < r < 0.3 \mu\text{m}$  zu finden ist. Daran schließt sich die Kugelschale mit angereichertem Polymer an ( $0.3 \mu\text{m} < r < 5 \mu\text{m}$ ). Der maximal erreichbare Kontrast zwischen der Gleichgewichtskonzentration und dem Maximum steigt mit abnehmender Konzentration. So ist für  $c_0 = 0.1$  die maximale Polymerkonzentration  $c = 0.16$ . Diesen 60 % Modulationstiefe stehen für  $c_0 = 0.5$  nur noch 28 % und für  $c_0 = 0.9$  etwa 4 % gegenüber. Der Kontrast zwischen  $c(R)$  und  $c_0$  steigt ebenfalls mit abnehmender Gleichgewichtskonzentration.

Das Konzentrationsfeld für einen Soret-Koeffizienten mit negativer Steigung der Temperaturabhängigkeit (grüne Linie in Abbildung 5.29 ist in Abbildung 5.30(b) gezeigt. Zur Berechnung wurde  $S_T'^\infty = S_T^\infty = -0.23 \text{ K}^{-1}$  angenommen;  $T_{\text{inv}}$  und  $T_0'$  wurden identisch übernommen. Damit ist  $c(r)$  natürlich nicht für ein tatsächlich existierendes System berechnet, aber die Visualisierung ermöglicht eine Vorstellung der stationären Kugelschalen mit Polymeranreicherung bzw. Abreicherung.

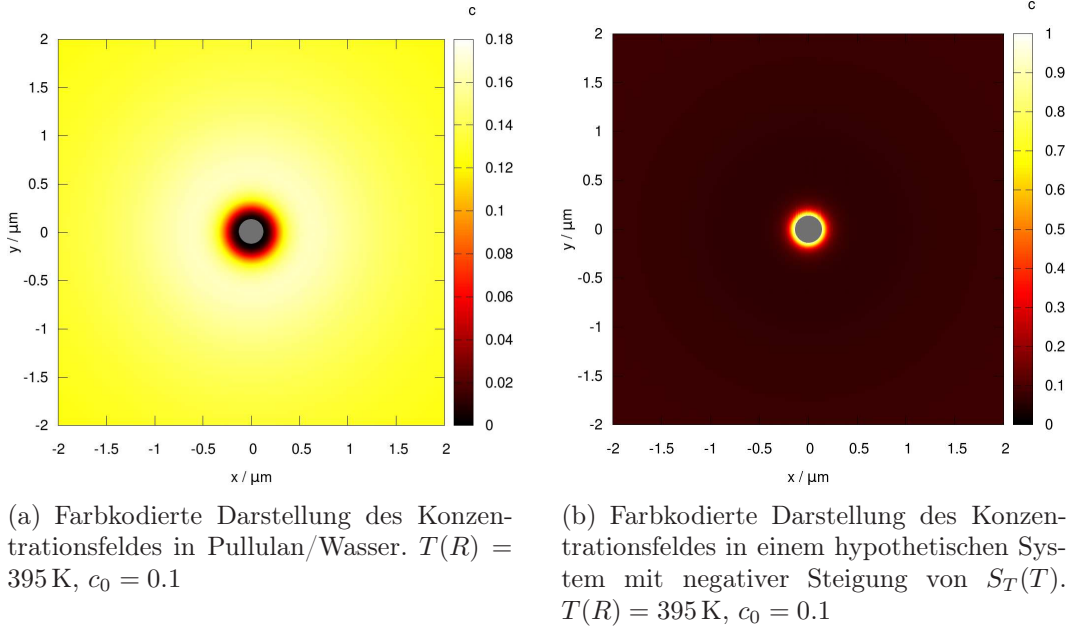


**Abbildung 5.30:** Konzentrationsfeld in einem System aus Pullulan/Wasser sowie hypothetischen System mit negativer Steigung der Temperaturabhängigkeit von  $S_T$  für verschiedene Gleichgewichtskonzentrationen  $c_0$  in doppelt-logarithmischer Darstellung.  $T(R) = 395$  K.

Der Verlauf von  $c(r)$  ist erwartungsgemäß invers zur Pullulan-Wasser-Mischung. Die Konzentration an der Teilchenoberfläche steigt für alle Gleichgewichtskonzentrationen auf den Maximalwert  $c(R) = 1$  an. Mit steigendem Abstand sinkt nun die Konzentration auf ein Minimum, das sich, unabhängig von der Gleichgewichtskonzentration, bei  $r = 0.632 \mu\text{m}$  befindet, bevor sich die Konzentration wieder  $c_0$  annähert. Der Ort des Minimums entspricht wiederum dem Abstand, bei dem  $T(r)$  auf  $T_{\text{inv}}$  abgefallen ist. Dieses Konzentrationsfeld ist ebenfalls farbkodiert dargestellt (Abbildung 5.31(b)). Auch hier lassen sich wieder die Kugelschalen mit  $c < c_0$  sowie  $c > c_0$  erkennen.

## 5.5 Photothermische Deformation eines transienten Polymernetzwerkes

Der Inhalt dieses Kapitels folgt weitestgehend der Veröffentlichung [127]. In Kapitel 5.4.3.1 wurden Mikroskopaufnahmen der Konzentrationsblase in Polystyrol/Toluol-Mischungen gezeigt. Bei diesen Messungen kam ein vergleichsweise kurzes Polymer ( $M_w = 17.7 \text{ kg mol}^{-1}$ ) zum Einsatz. Außer der Konzentrationsverschiebung konnte keine weitere Änderung in der Probe festgestellt werden, insbesondere keine korrelierte Bewegung der statistisch verteilten Kolloide.

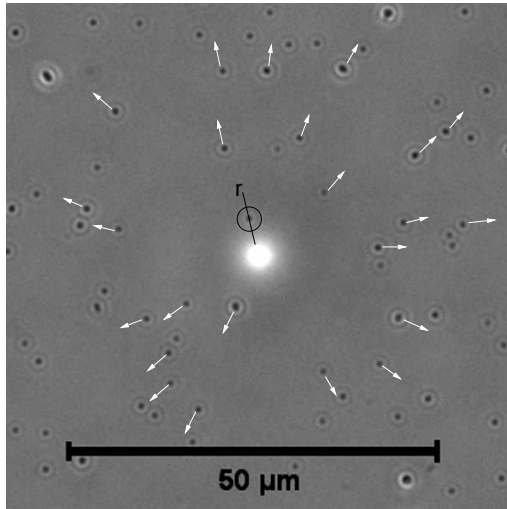


**Abbildung 5.31:** Farbkodierte Darstellung des Konzentrationsfeldes in Pullulan/Wasser sowie einem theoretischem System mit negativer Steigung der Temperaturabhängigkeit von  $S_T$ .  $T(R) = 395 \text{ K}$ ,  $c_0 = 0.1$ . Das Kolloid in der Mitte ist durch die graue Fläche gekennzeichnet.

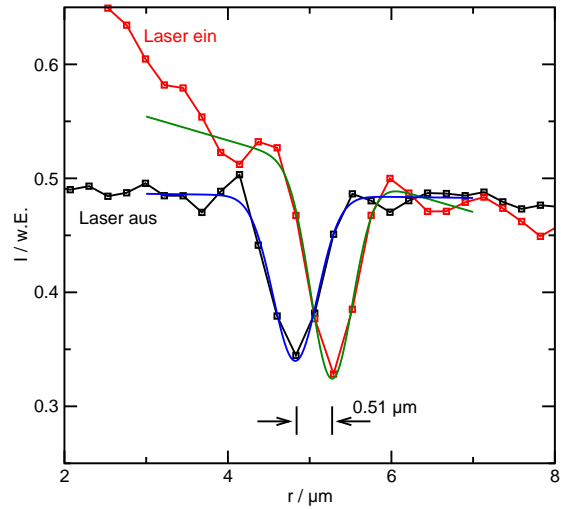
Im Gegensatz dazu kann in sehr hochmolekularen Polymermischungen gerade diese korrelierte Bewegung von Kolloiden, die keiner Laserstrahlung ausgesetzt sind, beobachtet werden, wenn ein einzelnes, isoliertes Kolloid bestrahlt wird. Die Bewegung erfolgt dabei in radialer Richtung weg von der Heizquelle. Die Ursache ist in der Deformation des Polymernetzwerkes aufgrund der thermophoretischen Flüsse zu finden. Die in den Netzwerkschlaufen eingebetteten Kolloide sind somit als Marker für die Dynamik des Deformationsfeldes geeignet, solange sie deutlich größer als die Netzwerkschlaufen sind. Außerdem muss die Beobachtungszeit kürzer als die typische Entschlaufungszeit sein.

**Experimentelle Beobachtung** Abbildung 5.32(a) zeigt einen Ausschnitt eines Mikroskopbildes der verwendeten Probe. Die Kolloide sind deutlich als dunkle Punkte zu erkennen; der Halo ist eine Folge der Phasenkontrasttechnik. Die starke Intensitätszunahme in der Mitte des Bildes ist auf die Konzentrations- und Temperaturänderung durch ein beleuchtetes Kolloid zurückzuführen, das selbst nicht mehr zu sehen ist. Die Pfeile deuten (nicht maßstabsgetreu) die radiale Verschiebung der nicht beleuchteten Kolloide an.

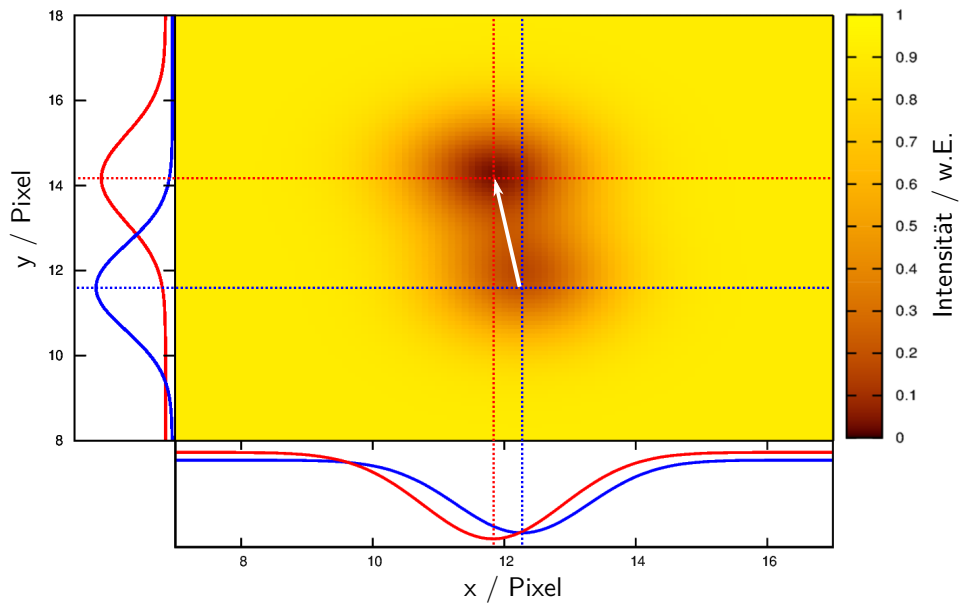
In dem Moment, in dem der Laser eingeschaltet wird, bewegen sich die anderen Kolloide radial von der Heizquelle weg. Der stationäre Zustand ist schnell erreicht



(a) Radiales Verschiebungsfeld der Kolloide um eine lokale Heizquelle in der Mitte. Die Halos sind Artefakte der Phasenkontrastabbildung, die benutzt wurde, um die Temperatur- und Konzentrationsverschiebung zu visualisieren. Der Kontrast wurde zusätzlich durch Bildbearbeitung verstärkt. Die Pfeile sind nicht maßstäblich.

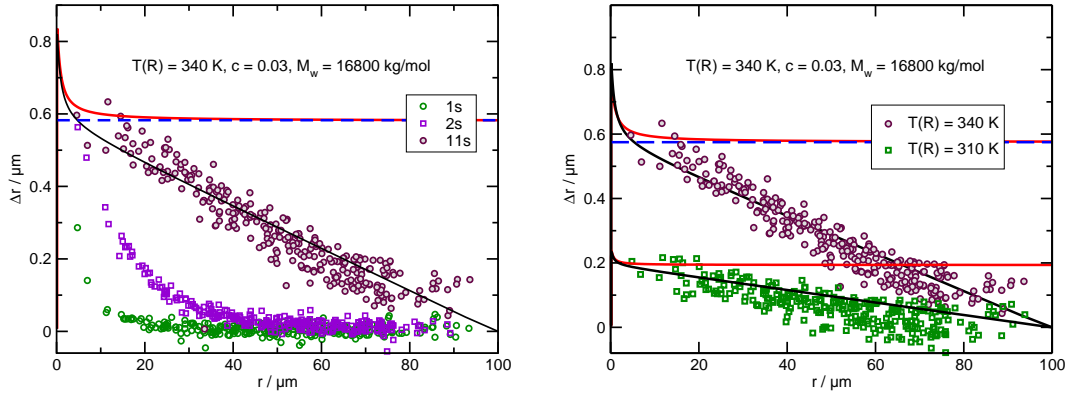


(b) Verschiebung des Kolloids, das links in der Abbildung hervorgehoben ist (innerhalb des Kreises), entlang der radialen Koordinate (Linie). Der Anstieg der Basislinie für  $r \rightarrow 0$  ist auf die Intensitätszunahme durch die Phasenkontrastabbildung der Konzentrationsblase zurückzuführen.



(c) Farbkodierte, dreidimensionale Darstellung der Positionsbestimmung und -verschiebung im ungeheizten (blau) und geheizten (rot) Zustand

**Abbildung 5.32:** Experimentelle Beobachtung und quantitative Bestimmung des Verschiebungsfeldes eines Polymernetzwerkes in hochmolekularen Polymerlösungen. Die beiden oberen Bilder sind ähnlich in [127] veröffentlicht.



(a) Verschiebung der Kolloide  $\Delta r$  als Funktion des radialen Abstandes von der Heizquelle für verschiedene Zeiten 1s, 2s und der stationäre Zustand 11s. Die rote durchgezogene Linie repräsentiert die numerische Lösung im nicht begrenzten System, die blaue gestrichelte die Lösung unter Berücksichtigung der Randbedingungen. Für Details, siehe Text.

(b) Verschiebung der Kolloide  $\Delta r$  als Funktion des radialen Abstandes für verschiedene Oberflächentemperaturen. Die roten durchgezogenen Linien zeigen die numerische Lösung im nicht begrenzten System, die schwarzen durchgezogenen Linien die numerische Lösung unter Berücksichtigung der Randbedingungen. Für Details, siehe Text.

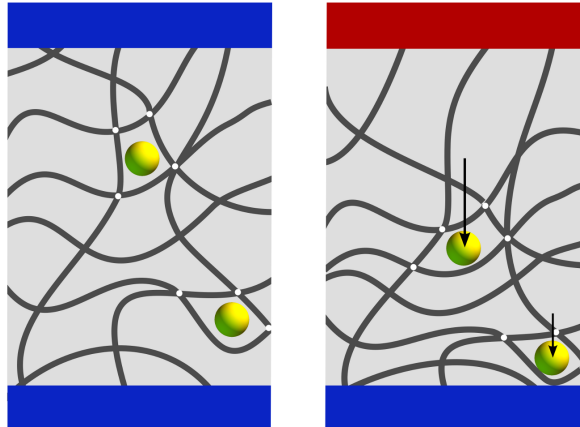
**Abbildung 5.33:** Verschiebung des Polymernetzwerkes für verschiedene Zeiten und Laserleistungen. Beide Abbildungen sind in [127] veröffentlicht.

( $t \approx 10 \text{ s}$ ) und die Verschiebung ist reversibel, sobald der Laser ausgeschaltet wird.

Durch ein automatisiertes Tracking-Verfahren kann die Position der Teilchen vor dem Heizen und im stationären Zustand bestimmt werden. Die Genauigkeit ist dabei besser als  $50 \text{ nm}$ . Dadurch kann die Verschiebung problemlos auch unterhalb der Beugungsgrenze aufgelöst werden (siehe Abbildung 5.32(b)).

Die so bestimmten Verschiebungen für eine Mischung aus Polystyrol ( $M_w = 16800 \text{ kg mol}^{-1}$ ) und Toluol mit  $c = 0.03$  sind für drei verschiedene Zeiten zusammen mit einer Kurve, deren Berechnung weiter unten erläutert wird, in Abbildung 5.33(a) gezeigt. Für kürzere Zeiten ist bereits der abstandsabhängige Aufbau der Netzwerkdeformation durch Thermodiffusion erkennbar. Die stationäre Verschiebung ist bereits für Teilchen nahe der Heizquelle bei  $t = 2 \text{ s}$  fast erreicht. Die Teilchenbewegung ist ein stark nicht-lokaler Prozess, bei dem selbst Teilchen in  $100 \mu\text{m}$  Abstand von der Heizquelle noch eine Verschiebung erfahren. Dies ist erstaunlich, da das Temperaturfeld etwa innerhalb eines Mikrometers und die Konzentrationsblase eine volle Halbwertsbreite (FWHM) von etwa  $10 \mu\text{m}$  aufweist.

**Netzwerk-Deformation** Kurze Polymerketten sind entweder nicht verschlaucht, oder ihre Verschlaufungen lösen sich sehr viel schneller als die charakteristische Diffusionszeit der Polymerlösung auf der Längenskala des Experiments. Das Poly-



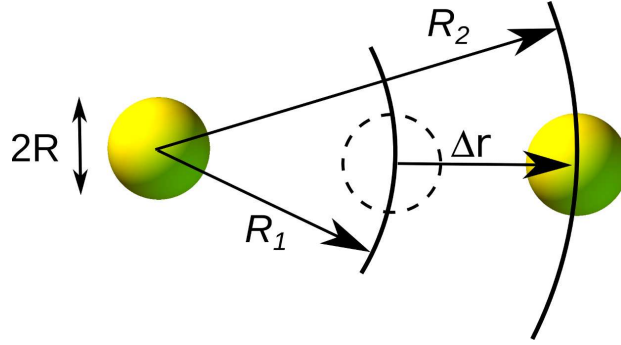
**Abbildung 5.34:** Deformation eines transienten Polymernetzwerkes in Folge eines Temperaturgradienten (Skizze). Die Pfeile deuten das lokale Verschiebungsfeld an. Innerhalb der Maschen, die auf Zeitskalen der Polymer/Lösungsmitteldiffusion existieren, sind die Kolloide in den Maschen gefangen. Dieses Bild ist bereits in [127] veröffentlicht.

mernetzwerk ist transient, das heißt, es wird durch die Bewegung der Einzelketten ständig umgebaut und es gibt keine Korrelation auf langen Zeitskalen. Die temperaturabhängige Diffusion von Lösungsmittel im Polymer ist ähnlich zum Fall binärer Mischungen kleiner Moleküle. Die vergleichsweise großen Kolloide bewegen sich nicht, solange kein Netto-Fluss der binären Trägerflüssigkeit auftritt.

Lange Ketten auf der anderen Seite, sind bereits in halbverdünnten Lösungen hochgradig verschlauft. Die Entschlaufungszeit  $\tau_d$  skaliert mit einer Potenz der Molmasse wie  $\tau_d \propto M^{3+\varepsilon}$  [87, 97]. Wenn die Entschlaufungszeit die Diffusionszeit deutlich übersteigt, wie das in dem hier vorgestellten Experiment der Fall ist, verhält sich das Polymer wie ein vernetztes Gel, das seine Topologie aber beibehält. Die Kolloide, die in den Schlaufen des Netzwerkes gefangen sind, folgen der Bewegung des Netzwerkes. Abbildung 5.34 skizziert das transiente Polymernetzwerk mit statistisch verteilten Kolloiden im Gleichgewichtsfall und im Fall eines angelegten Temperaturgradienten. Auf Zeitskalen unterhalb der Entschlaufungszeit wird das Polymer aufgrund seines positiven Soret-Koeffizienten zur kalten Seite verschoben, während sich das Lösungsmittel entgegengesetzt zur warmen Seite (die Oberfläche des geheizten Kolloids) bewegt und die Polymerlösung dabei verdünnt. Diese Verschiebung und damit die Dynamik des Polymernetzwerkes kann im Mikroskop durch die Kolloide sichtbar gemacht werden.

**Netzwerkverschiebungsfeld** Die Verschiebung der Kolloide und die damit verbundene Netzwerkdynamik kann unter Zuhilfenahme der Massenerhaltung aus dem





**Abbildung 5.35:** Geheiztes Kolloid (links) und von  $R_1$  nach  $R_2$  verschobenes Kolloid (rechts). Dieses Bild ist bereits in [127] veröffentlicht.

Konzentrationsfeld, das in Kapitel 5.4.3.1 erläutert wurde, berechnet werden. Ist die Beobachtungszeit kleiner als die Entschlaufungszeit, so ist jedes Kolloid im Abstand  $R_2$  von der Heizquelle aus einem Abstand  $R_1 < R_2$  gekommen (siehe Abbildung 5.35). Jedes Polymer, dass vor dem Heizen in einer Kugel mit dem Radius  $R_1$  eingeschlossen war, befindet sich daher im stationären, geheiztem Zustand innerhalb einer Kugel mit dem Radius  $R_2$ :

$$\int_R^{R_1} 4\pi r^2 \rho(r) c_0 dr = \int_R^{R_2} 4\pi r^2 \rho(r) c(r) dr \quad (5.5.1)$$

Die Konzentrationsverteilung  $c(r)$  ist aus Kapitel 5.4.3.1 bekannt. Da sich die Dichte  $\rho$  nicht stark mit der Konzentration oder Temperatur ändert, kann sie als konstant angenommen werden und kürzt sich heraus. Die Integration von Gleichung (5.5.1) erlaubt es nun, für jeden Endzustand  $R_2$  die Anfangsposition  $R_1$  zu berechnen:

$$R_1 = \left( R^3 + \frac{3}{c_0} \int_R^{R_2} r^2 c(r) dr \right)^{1/3} \quad (5.5.2)$$

Zunächst wird im Folgenden der asymptotische Grenzfall  $r \gg R$  behandelt. Das asymptotische Verschiebungsfeld lässt sich herleiten, wenn man in Betracht zieht, dass der Soret-Koeffizient für  $r \gg R$  konstant wird. Dann ist

$$c(r) = \left[ 1 + \frac{1 - c_0}{c_0} \exp \left( S_T (T(R) - T_0) \frac{R}{r} \right) \right]^{-1}. \quad (5.5.3)$$

Die Exponentialfunktion lässt sich für kleine Argumente bis zur ersten Ordnung entwickeln und man erhält dann im Grenzfall  $r \gg S_T (T(R) - T_0) R$

$$c(r) = c_0 - c_0 (1 - c_0) S_T (T(R) - T_0) \frac{R}{r}, \quad (5.5.4)$$



wobei  $S_T = S_T(c_0, T_0)$  ist. Die Integration von Gleichung (5.5.2) liefert dann mit der Abkürzung  $a = c_0 (1 - c_0) S_T (T(R) - T_0) R$

$$R_1 = R_2 \sqrt[3]{1 - \frac{3a}{2c_0} \frac{R_2^2 - R^2}{R_2^3}} \quad (5.5.5)$$

Im Grenzfall  $R_2 \gg R$  ist die Verschiebung  $\Delta r = R_2 - R_1$  dann:

$$\Delta r = \frac{1}{2} (1 - c_0) S_T (T(R) - T_0) R. \quad (5.5.6)$$

Die Verschiebung nimmt also einen konstanten Wert an, der vom Abstand von der Heizquelle unabhängig ist. Dies erklärt die experimentell beobachtete nicht-lokale Verschiebung des Netzwerkes im Abstand von  $10^3$  Kolloidradien.

Mit dem Konzentrationsfeld  $c(r)$  aus Kapitel 5.4.3.1 kann das Verschiebungsfeld berechnet werden. Für die gegebenen experimentellen Parameter ist dies in Abbildung 5.33(b) gezeigt (rote Linien). Erst bei sehr kleinen Abständen zeigt sich eine ausgeprägte Abweichung vom asymptotischen Wert. Für kleine Abstände erkennt man die Übereinstimmung zwischen der berechneten Kurve und den Messdaten, wenn für die Oberflächentemperatur ein realistischer Wert von  $T(R) = 340$  K angenommen wird. Die wahre Oberflächentemperatur kann aus messtechnischen Gründen nicht bestimmt werden. Trotzdem kann als Abschätzung über den geometrischen Querschnitt und die eingestellte Laserleistung  $T(R) = 420$  K angegeben werden. In den Mikroskopbildern erkennt man eine kleine Verschiebung des Kolloids; daher ist davon auszugehen, dass das Kolloid nicht im Symmetriezentrum des Gaußstrahls positioniert und daher die absorbierte Leistung verringert war. Daher ist  $T(R) = 340$  K ein plausibler Wert.

Für große Abstände hingegen weichen die Messdaten deutlich von dem asymptotischen Plateau ab. Der Abfall  $\Delta r \rightarrow 0$  für  $r \rightarrow 100 \mu\text{m}$  kann auf die begrenzte Systemgröße zurückgeführt werden, wie im Folgenden diskutiert wird. Die Begrenzungen sind die Küvettenwände, die sich im Abstand  $s = 100 \mu\text{m}$  voneinander befinden. Sie sind parallel zueinander ausgerichtet und der Normalenvektor zeigt parallel zur optischen Achse. In der horizontalen Ebene sind die Abmessungen der Probe deutlich größer als die Schichtdicke (Zentimeter). Das Temperaturfeld ist durch die Küvettenwände abgeschirmt (siehe Kapitel 5.1), und daher auch in der horizontalen Ebene nicht mehr durch ein  $1/r$ -Gesetz zu beschreiben. Eine approximative und zugleich leicht verständliche Näherung kann durch die Vorstellung zweier konzentrischer Kugeln erfolgen. Die innere mit dem Radius  $R$  repräsentiert das Kolloid. Die äußere hat den Radius  $s$  auf wird der Temperatur  $T(s) = T_0 + (T(R) - T_0) R/s$  gehalten. Obwohl die Abweichungen des Temperaturfeldes vom  $1/r$ -Gesetz bei Schichtdicken  $s = 100 \mu\text{m}$  eigentlich gering sind, können sie doch starke Auswirkungen auf die Konzentrationsverschiebung haben. Die Randbedingung  $T(s) = T_0 + (T(R) - T_0) R/s$  für die äußere Kugel ermöglicht,

die Temperaturverteilung für  $R < r < R'$  identisch zum Fall des unbegrenzten Mediums zu behandeln. Als zweite Randbedingung gilt, dass der Massenfluss durch die beide Kugeln verschwinden muss. Sie werden also als impermeable Membran behandelt. Die in Abbildung 5.33(b) gezeigten, durchgezogenen, schwarzen Linien, die im Rahmen dieses Modells numerisch berechnet wurden, passen sich gut den Messdaten an.

**Zusammenfassung** Verschlaufte Polymerketten zeigen eine zusätzliche Zeitskala, auf der die Topologie des Netzwerkes erhalten bleibt. In diesem transienten Netzwerk gefangene Kolloide können im Lichtmikroskop abgebildet und dadurch als Indikator für die Dynamik des Deformationsfeldes verwendet werden. Die Verschiebung ist langreichweitig und in unendlich ausgedehnten Medien unabhängig vom Abstand von der Heizquelle. In realistischen Geometrien ist das Verschiebungsfeld immer noch langreichweitig, muss aber auf Längenskalen der Küvettenhöhe abfallen. Die Modellierung ist über impermeable konzentrische Kugeln möglich, wobei dem System offensichtlich eine andere Geometrie aufgezwungen wird. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Kurven sind trotzdem gut.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

**Zusammenfassung** Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Aspekte untersucht, die im Zusammenhang mit photothermischen Effekten durch absorbierende Goldkollide in binären Polymerlösungen stehen. Dabei kamen neben den experimentellen Untersuchungen durch Hellfeld- und Phasenkontrastmikroskopie in Verbindung mit lokalen Laserheizungen und Methoden der CCD-Einzelteilchenverfolgung auch numerische Verfahren zur Lösung von Differentialgleichungen zum Einsatz.

Das durch Absorption von Laserlicht erzeugte Temperaturfeld isolierter Goldnanopartikel wurde analytisch und die Abweichungen vom Idealfall eines unendlich ausgedehnten Mediums homogener Wärmeleitung mit COMSOL für spezielle Geometrien und Grenzfälle berechnet. Die sphärische Symmetrie eines  $1/r$ -Gesetz geht dann verloren und als Analogie zur elektrischen Ladung zwischen zwei geerdeten Kondensatorplatten konnte über die Spiegelladungsmethode ein analytischer Ausdruck für die Temperaturverteilung im Falle eines thermischen Kurzschlusses der Ränder gefunden werden. Die Temperaturverteilung nimmt dann die Gestalt eines Dipolfeldes an.

In Ergänzung zur bestehenden Literatur wurden Simulationen zur Präzision der Einzelteilchenverfolgung und zur Dynamik von Goldnanopartikeln unter der Verwendung der Langevin-Gleichung und verschiedener Auswertemöglichkeiten durchgeführt. Die Verteilungsfunktion des mittleren Verschiebungsquadrates zu einer festen Zeit konnte als Erlang-Verteilung identifiziert werden, die als Parameter neben der Anzahl der Mittelungen auch das gemittelte Verschiebungsquadrat pro Schritt enthält. Simulationen ergaben eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den analytischen und den berechneten Verteilungsfunktionen.

Nach diesen Untersuchungen in isothermen Systemen wurde dann die Käfigbildung um geheizte Goldkolloide in Polymerlösungen untersucht. Zur theoretischen Beschreibung des System Polystyrol/Toluol wurde der Soret-Koeffizient als Funktion der Konzentration, Molmasse und Temperatur parametrisiert. Dabei wurden neben Literaturwerten für die Molmassenabhängigkeit auch eigene Messungen der

Transportkoeffizienten für die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit verwendet. Die Parametrisierung des Soret-Koeffizienten reproduziert in den essentiellen Grenzfällen großer und kleiner Konzentrationen die erwarteten Skalengesetze und das Verschwinden der Molmassenabhängigkeit. Das durch den Soret-Effekt hervorgerufene Konzentrationsfeld konnte dann durch die numerische Integration der erweiterten Diffusionsgleichung berechnet werden. Aufgrund der komplexen Temperatur-, Konzentrations- und Molmassenabhängigkeit dieses Prozesses stehen die Selbstverstärkung und Schwächung der Konzentrationsabreicherung im Wettbewerb. Die Konzentration in der nahen Umgebung der Heizquelle kann, in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonzentration und der Molmasse, stark reduziert oder sogar auf praktisch Null reduziert werden. Die Konzentration für verschiedene Parameter wie Abstand, Molmasse und Oberflächentemperatur wurden berechnet und visualisiert.

Der Soret-Koeffizient des Systems Pullulan/Wasser weist temperaturabhängig einen Nulldurchgang auf. Dadurch entstehen komplizierte Szenarien zur Strukturbildung. Das Konzentrationsfeld wurde numerisch berechnet und diskutiert. Im Gegensatz zum Konzentrationsfeld von PS/Toluol ist es für Pullulan/Wasser nicht mehr monoton, sondern zeigt neben eines starken Ausbleichens in der unmittelbaren Umgebung des Kolloids ein Konzentrationsmaximum oberhalb der Gleichgewichtskonzentration auf. Dies ist eine direkte Konsequenz aus dem Vorzeichenwechsel des Soret-Koeffizienten. Die Position des Maximums ist daher direkt aus der Parametrisierung des Soret-Koeffizienten abzulesen.

Da die Dynamik eingebetteter Goldkolloide von der lokalen Viskosität abhängt, wurden zwei Szenarien im System PS/Toluol diskutiert: bei hohen Polymerkonzentrationen, wo die Lösung in die Nähe des Glasübergangs kommt, sorgen sowohl die Abreicherung des Polymers als auch die dadurch bedingte Vergrößerung des Abstandes zur Glastemperatur für eine Abnahme der Viskosität. Dieser Effekt ist mit einer abschwächenden Rückkopplung verbunden und die Polymerkonzentration auf der Teilchenoberfläche bleibt endlich, unabhängig von der Molmasse im Hochpolymer-Regime. Das zweite Szenario beschreibt die Viskosität von Lösungen mit langen Ketten im halb-verdünnten Bereich. Dort findet man Selbstverstärkung aufgrund des zunehmenden Soret-Koeffizienten. Dort kann also das Polymer auch schon für moderate Temperaturerhöhungen vollständig von der Oberfläche verdrängt werden.

Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass sich Goldnanopartikel als Markierungen eignen, um über ein einzelnes, geheiztes Kolloid thermooptisch induzierte Netzwerkdeformationen mittels Lichtmikroskopie sichtbar zu machen. Die in die Lösung eingebrachten Kolloide waren innerhalb der Netzwerkmaschen immobilisiert. Auf Zeitskalen des Experiments, in denen das verschlaufte, transiente Polymernetzwerk bestehen bleibt, kann durch Einzelteilchenverfolgung die Verschiebung der Kolloide mit dem Deformationsfeld des Netzwerkes korreliert werden. Obwohl das Temperaturfeld auf wenige Mikrometer lokalisiert ist, konnte eine Verschiebung des Polymers auf etwa 100  $\mu\text{m}$  beobachtet werden. Diese Verschiebung ist in unendlich

---

ausgedehnten Systemen langreichweitig und geht für Abstände oberhalb von  $20\text{ }\mu\text{m}$  in ein Plateau über. In realistischen Geometrien nimmt die Verschiebung aufgrund der Randbedingungen mit steigendem Abstand zwar (in erster Näherung linear) ab, bleibt aber immer noch langreichweitig. Die Modellierung dieser Geometrie erfolgte über die Vorstellung zweier konzentrischer Kugeln; die innere stellt ein Kolloid als Heizquelle dar, die äußere repräsentiert die Küvettenwände, die beide als impermeabel behandelt werden. Trotz dieses recht einfachen Modells konnte eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und numerisch berechneten Verschiebungen gefunden werden.

**Ausblick** Zur weiteren Untersuchung bieten sich folgende Punkte an, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erschöpfend bearbeitet werden konnten:

- Das Verfolgen eines geheizten und gleichzeitig in einer optischen Falle gefangenen Kolloids mit hoher Zeitauflösung (z. B. im Megahertz-Bereich durch Verwenden einer Quadrantenphotodiode) würde Einblick in die räumliche und zeitliche Entstehung der Konzentrationsblase in binären Mischungen geben und gleichzeitig die Messung zeitabhängiger komplexer Moduli erlauben [148, 149].
- Die weitergehende systematische, zeitabhängige Untersuchung der transienten Netzwerke in verschiedenen Geometrien und Schichtdicken der Küvetten sowie die umfassende (analytische oder numerische) Lösung der erweiterten Diffusionsgleichung unter Berücksichtigung der Anfangs- und Randbedingungen.
- Die Untersuchung der Strukturbildung in binären, kritischen Mischungen, die eine Glastemperatur im experimentell erreichbaren Bereich oberhalb der Raumtemperatur besitzen (PS/Poly- $\alpha$ -Methylstyrol). Die Kopplung des Glasübergangs mit der Entmischung durch Thermodiffusion lässt interessante Phänomene erwarten.
- Die Dynamik nanoskopischer Heizquellen in thermosensitiven Systemen wie Poly-(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) oder Kern-Schale-Systemen aus PS/PNIPAM ist, soweit bekannt, noch nicht untersucht worden.



...the “paradox” is only a conflict between reality and your feeling of what reality “ought to be”.

---

*Richard Feynman*

## 7 Summary

### On laser-heated colloidal gold nanoparticles in polymer solutions

In this thesis, different aspects of photothermal effects of absorbing gold colloids in binary polymer solutions have been investigated. They have been analyzed experimentally using optical techniques such as bright field and phase contrast microscopy, in combination with localized heat sources and single particle video tracking techniques. In addition, differential equations for transport phenomena in multicomponent systems have been solved numerically.

The temperature field of isolated gold nanoparticles, that is generated by the absorption of laser irradiation, has been calculated analytically, while the deviation from the idealized case of an infinite system with homogeneous heat conductance has been calculated and visualized for some specific, relevant geometries and material parameters using COMSOL. The loss of the spherical symmetry of a simple  $1/r$ -field has its analogy in an electric point charge between two grounded capacitor plates. This problem has been solved in literature and, thus, could directly be transferred to the thermostatic case. In this idealized case, the temperature field can be described by a dipole field.

In addition to existing literature, simulations of the dynamics of gold nanoparticles in simple fluids and the precision of single particle tracking techniques have been carried out using the Langevin equation and different methods of data evaluation. Moreover, the distribution function of the mean square displacement at a fixed time has been investigated in detail. This yields to the Erlang distribution with the number of averages and mean squared displacement as parameters.

In the next step, the non-isothermal cage forming around laser heated gold nanoparticles in polymer solutions has been examined. The parameterization of the Soret coefficient with respect the concentration, molar mass and temperature dependence based both on literature values for the molar mass dependence and

own measurements for the concentration and temperature dependence, allows for the numerical integration of the stationary extended diffusion equation. It is physically well motivated, as it captures the essential features in some limiting cases as the scaling relation of the hydrodynamic radius in the diluted regime and the loss of any molar mass dependence in the high concentration regime are correctly described. Due to the complex concentration, molar mass and temperature dependence, self-amplification and attenuation of the concentration shift compete with each other.

The Soret coefficient of the system pullulan/water has a thermally induced sign change which results in complex structure formations. The concentration field has been calculated numerically and visualized. Contrary to PS/toluene mixtures, it is no longer a monotonic function but shows a depletion in the vicinity of the heat source and an enrichment of pullulan at intermediate distances. This is a consequence of the sign change of the Soret coefficient. The position of the maximum can directly be calculated from the parameterization of the Soret coefficient.

Two scenarios have been discussed regarding the dynamics of embedded gold colloids in mixtures of polystyrene and and toluene which is determined by the local viscosity. The first one deals with solutions at high polymer concentrations, where it approaches the glass transition. Both the polymer depletion and the temperature increase act towards a lowering of the viscosity. Especially the latter one is only found in systems with a high contrast in the glass transition temperatures of the two components. Due to the relatively small Soret coefficient and its decrease with increasing temperature, this effect is self-attenuated and the polymer depletion is limited to some finite value which is independent of the molar mass in the high polymer regime. The second scenario considers the viscosity change in case of very long polymer chains. The dramatically increase of the viscosity in the semidilute solution, which is reached at very low concentrations, is linked to the regime of self-amplification, where dilution of the polymer leads to a continuous increase of the Soret coefficient, which in turn fuels the polymer depletion. In these systems, the polymer can entirely be removed from the colloid with a rather moderate temperature increase.

Additionally, it has been shown, that gold nanoparticles can be used as tracers for a polymer network deformation as long as their dimensions exceed the size of the network meshes. Then, every thermophoretic flux is encoded in the motion of the particles, which can be determined using standard video single particle tracking techniques. It has been shown, that the displacement field of a high molecular polymer solution in an infinite medium is of long range. It becomes asymptotically constant and is independent of the distance from the heat source. In finite systems, the displacement is still far reaching, but it decays on length scales of the system size. Numerical evaluations are in good agreement with the experiments.



# A Mess- und Literaturwerte

## A.1 Thermodynamische Materialparameter von Gold und Wasser

Die Werte für die Dichte  $\rho$ , Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , thermische Diffusivität  $D_{\text{th}}$  sowie der spezifischen Wärmekapazität  $c_p$  wurden [55] entnommen und soweit wie nötig, für 23 °C interpoliert.

	$\rho / 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\kappa / \text{W(Km)}^{-1}$	$c_p / \text{J (kg K)}^{-1}$	$D_{\text{th}} / \text{m}^2\text{s}^{-1}$
Gold	19.32	315	129	$1.27 \times 10^{-4}$
Wasser	0.9974	0.6029	4180	$1.43 \times 10^{-7}$

**Tabelle A.1:** Dichte, Wärmeleitfähigkeit, thermische Diffusivität und spezifische Wärmekapazität von Gold und Wasser bei 23 °C. Die Dichte von Wasser wurde temperaturabhängig selbst gemessen (s.u.).

## A.2 Dichte und Viskosität von Wasser

### A.2.1 Dichte

Die Dichte von Wasser wurden mit dem Dichtemessgerät *Anton Paar* DMA4100 im Intervall  $T = 5 \text{ °C} - 70 \text{ °C}$  gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.2 gezeigt. Eine passende Parametrisierung kann durch ein Polynom dritten Grades erfolgen:

$$\begin{aligned} \rho(T) = & 4.645 \times 10^{-2} \text{ g cm}^{-3} + 8.6213 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-3} \text{ K}^{-1} T \\ & - 2.4903 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3} \text{ K}^{-2} T^2 + 2.2403 \times 10^{-8} \text{ g cm}^{-3} \text{ K}^{-3} T^3 \end{aligned} \quad (\text{A.2.1})$$

Die Residuen bleiben dann unterhalb  $1 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ , was der Genauigkeit des Gerätes entspricht.

### A.2.2 Viskosität

Die Viskosität von Wasser wurden mit dem Kugelfallviskosimeter *Anton Paar* AMVn im Bereich  $T = 15 \text{ °C} - 30 \text{ °C}$  gemessen. Eine thermische Aktivierung der Viskosität ( $\eta = \eta_{\infty} \exp(E_A/(k_B T))$ ) kann nur in kleinen Temperaturbereichen angegeben werden, da die Aktivierungsenergie  $E_A$  selbst temperaturabhängig ist. Mit

$T / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$T / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	$T / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g cm}^{-3}$
5	0.9999	27	0.9964	49	0.9884
6	0.9998	28	0.9961	50	0.9879
7	0.9998	29	0.9959	51	0.9875
8	0.9998	30	0.9956	52	0.9870
9	0.9997	31	0.9952	53	0.9866
10	0.9996	32	0.9949	54	0.9861
11	0.9995	33	0.9946	55	0.9856
12	0.9994	34	0.9943	56	0.9851
13	0.9993	35	0.9939	57	0.9846
14	0.9992	36	0.9936	58	0.9841
15	0.9990	37	0.9932	59	0.9831
16	0.9989	38	0.9929	60	0.9826
17	0.9987	39	0.9925	61	0.9821
18	0.9985	40	0.9921	62	0.9815
19	0.9983	41	0.9917	63	0.9810
20	0.9981	42	0.9913	64	0.9810
21	0.9979	43	0.9909	65	0.9805
22	0.9977	44	0.9905	66	0.9799
23	0.9974	45	0.9901	67	0.9794
24	0.9972	46	0.9897	68	0.9788
25	0.9970	47	0.9893	69	0.9782
26	0.9967	48	0.9888	70	0.9777

**Tabelle A.2:** Messwerte für  $\rho(T)$  von Milli-Q; gemessen mit *Anton Paar* DMA4100. Die Fehler für  $\rho$  sind  $1 \times 10^{-4} \text{ g cm}^{-3}$ .

Residuen unterhalb von  $\pm 3.4 \times 10^{-3} \text{ mPa s}$  ergibt sich

$$\eta = 9.763 \times 10^{-4} \text{ mPa s} \exp\left(\frac{2030.91 \text{ K}}{T}\right) \quad (\text{A.2.2})$$

Die Messwerte sind in Tabelle A.3 zusammengestellt. Der in dieser Arbeit verwendete Wert für  $\eta(T = 23^\circ\text{C}) = 0.927 \text{ mPa s}$  entspricht auch dem Wert, der für Literaturdaten interpoliert werden kann [135].

## A.3 Polystyrol-Toluol-Mischungen

### A.3.1 Brechungsindexinkremente

Tabelle A.4 zeigt die Brechungsindizes einer PS( $90 \text{ kg mol}^{-1}$ )/Toluol-Mischung verschiedener Konzentrationen bei  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ .

$T / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{mPa s}$	$T / ^\circ\text{C}$	$\eta / \text{mPa s}$
15	1.1267	23	0.9268
16	1.0981	24	0.9059
17	1.0705	25	0.8858
18	1.0442	26	0.8665
19	1.0188	27	0.8479
20	0.9944	28	0.8300
21	0.9709	29	0.8124
22	0.9484	30	0.7957

**Tabelle A.3:** Messwerte für  $\eta(T)$  von Milli-Q; gemessen mit *Anton Paar* AMVn. Die Fehler für  $\eta$  sind  $1 \times 10^{-4} \text{ mPa s}$

$c$	$n$
0.00	1.4917
0.01	1.4942
0.0315	1.4964
0.0494	1.4959
0.1044	1.5024
0.3026	1.5244
0.3262	1.5254
0.5021	1.5434

**Tabelle A.4:** Brechungsindizes  $n(c)$  für PS( $90 \text{ kg mol}^{-1}$ )/Toluol-Mischungen

Die Tabelle A.5 zeigt die Brechungsindexinkremente  $(\partial n / \partial T)_{p,c}$ . Zusammen mit den Brechungsindizes bei der Referenztemperatur  $T_0$  (Tabelle A.4) können die Brechungsindizes bei allen anderen Temperaturen und Konzentrationen bestimmt werden.

### A.3.2 Transportkoeffizienten

Die Messwerte der thermischen Diffusivität, des kollektiven Diffusions-, des Thermo-diffusions- und des Soret-Koeffizienten in PS( $90 \text{ kg mol}^{-1}$ )/Toluol-Mischungen bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen sind in den nachfolgenden Tabellen A.6, A.7, A.8 und A.9 dargestellt.

$c$	$T$ K	$(\partial n/\partial T)_{p,c}$ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$	$c$	$T$ K	$(\partial n/\partial T)_{p,c}$ $10^{-4} \text{ K}^{-1}$
0.00	293.15	-5.659	0.4931	293.15	-4.779
0.00	303.15	-5.683	0.4931	303.15	-4.769
0.00	313.15	-5.708	0.4931	313.15	-4.758
0.00	323.15	-5.732	0.4931	323.15	-4.748
0.01	293.15	-5.636	0.4931	333.15	-4.738
0.01	303.15	-5.664	0.4931	343.15	-4.727
0.01	313.15	-5.691	0.5743	293.15	-4.642
0.01	323.15	-5.729	0.5743	303.15	-4.626
0.01	333.15	-5.773	0.5743	313.15	-4.611
0.0315	293.15	-5.607	0.5743	323.15	-4.595
0.0315	303.15	-5.637	0.5743	333.15	-4.579
0.0315	313.15	-5.662	0.5743	343.15	-4.563
0.0315	323.15	-5.695	0.6531	293.15	-4.493
0.0315	333.15	-5.729	0.6531	303.15	-4.439
0.05	293.15	-5.556	0.6531	313.15	-4.414
0.05	303.15	-5.582	0.6531	323.15	-4.389
0.05	313.15	-5.627	0.6531	333.15	-4.363
0.05	323.15	-5.663	0.6531	343.15	-4.338
0.05	333.15	-5.699	0.6646	293.15	-4.468
0.05	343.15	-5.735	0.6646	303.15	-4.440
0.1044	293.15	-5.505	0.6646	313.15	-4.413
0.1044	303.15	-5.517	0.6646	323.15	-4.386
0.1044	313.15	-5.537	0.6646	333.15	-4.359
0.1044	323.15	-5.570	0.6646	343.15	-4.331
0.1044	333.15	-5.599	0.7575	293.15	-4.281
0.3262	293.15	-5.141	0.7575	303.15	-4.250
0.3262	303.15	-5.141	0.7575	313.15	-4.219
0.3262	313.15	-5.124	0.7575	323.15	-4.188
0.3262	323.15	-5.126	0.7575	333.15	-4.158
0.3262	333.15	-5.144	0.7575	343.15	-4.126
0.3262	343.15	-5.171	0.7728	293.15	-4.270
0.4643	293.15	-4.813	0.7728	303.15	-4.234
0.4643	303.15	-4.808	0.7728	313.15	-4.199
0.4643	313.15	-4.803	0.7728	323.15	-4.164
0.4643	323.15	-4.797	0.7728	333.15	-4.129
0.4643	333.15	-4.792	0.7728	343.15	-4.094
0.4643	343.15	-4.787			

**Tabelle A.5:** Brechungsindexinkremente  $(\partial n/\partial T)_{p,c}$  für PS(90 kg mol<sup>-1</sup>)/Toluol-Mischungen

$c$	$T/\text{K}$	$D_{\text{th}}/10^{-4}\text{m}^2\text{s}^{-1}$	$c$	$T/\text{K}$	$D_{\text{th}}/10^{-4}\text{m}^2\text{s}^{-1}$
0.01	293.15	8.564	0.4643	293.15	8.769
0.01	303.15	8.258	0.4643	303.15	8.710
0.01	313.15	8.082	0.4643	313.15	8.473
0.01	323.15	7.761	0.4643	323.15	8.217
0.01	333.15	7.535	0.4643	333.15	8.120
0.01	343.15	–	0.4643	343.15	7.945
0.0315	293.15	8.563	0.5743	293.15	8.271
0.0315	303.15	8.239	0.5743	303.15	8.191
0.0315	313.15	8.061	0.5743	313.15	8.018
0.0315	323.15	7.851	0.5743	323.15	7.807
0.0315	333.15	7.614	0.5743	333.15	7.719
0.0315	343.15	7.397	0.5743	343.15	7.609
0.1044	293.15	8.413	0.7575	293.15	2.643
0.1044	303.15	–	0.7575	303.15	5.943
0.1044	313.15	8.203	0.7575	313.15	7.365
0.1044	323.15	7.927	0.7575	323.15	7.618
0.1044	333.15	7.722	0.7575	333.15	7.625
0.1044	343.15	7.517	0.7575	343.15	–

**Tabelle A.6:** Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der thermischen Diffusivität in PS(90 kg mol<sup>-1</sup>)/Toluol-Mischungen

$c$	$T$ K	$10^6 D$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$c$	$T$ K	$10^6 D$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
0.01	293.15	0.536	0.4643	293.15	1.350
0.01	303.15	0.631	0.4643	303.15	1.733
0.01	313.15	0.733	0.4643	313.15	2.168
0.01	323.15	0.839	0.4643	323.15	2.635
0.01	333.15	0.947	0.4643	333.15	3.181
0.01	343.15	—	0.4643	343.15	3.779
0.0315	293.15	0.712	0.5743	293.15	0.969
0.0315	303.15	0.825	0.5743	303.15	1.361
0.0315	313.15	0.962	0.5743	313.15	1.795
0.0315	323.15	1.111	0.5743	323.15	2.284
0.0315	333.15	1.278	0.5743	333.15	2.839
0.0315	343.15	1.487	0.5743	343.15	3.462
0.1044	293.15	1.160	0.7575	293.15	0.081
0.1044	303.15	1.378	0.7575	303.15	0.154
0.1044	313.15	1.603	0.7575	313.15	0.270
0.1044	323.15	1.845	0.7575	323.15	0.448
0.1044	333.15	2.108	0.7575	333.15	0.602
0.1044	343.15	2.394	0.7575	343.15	0.876

**Tabelle A.7:** Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in PS(90 kg mol<sup>-1</sup>)/Toluol-Mischungen

$c$	$T$ K	$10^7 D_T$ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$	$c$	$T$ K	$10^7 D_T$ $\text{cm}^2\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.01	293.15	1.099	0.4643	293.15	0.426
0.01	303.15	1.180	0.4643	303.15	0.501
0.01	313.15	1.281	0.4643	313.15	0.577
0.01	323.15	1.362	0.4643	323.15	0.650
0.01	333.15	1.412	0.4643	333.15	0.720
0.01	343.15	–	0.4643	343.15	0.796
0.0315	293.15	1.032	0.5743	293.15	0.206
0.0315	303.15	1.114	0.5743	303.15	0.268
0.0315	313.15	1.176	0.5743	313.15	0.326
0.0315	323.15	1.266	0.5743	323.15	0.384
0.0315	333.15	1.356	0.5743	333.15	0.440
0.0315	343.15	1.512	0.5743	343.15	0.499
0.1044	293.15	0.947	0.7575	293.15	0.012
0.1044	303.15	1.029	0.7575	303.15	0.020
0.1044	313.15	1.110	0.7575	313.15	0.034
0.1044	323.15	1.186	0.7575	323.15	0.050
0.1044	333.15	1.252	0.7575	333.15	0.065
0.1044	343.15	1.322	0.7575	343.15	0.089

**Tabelle A.8:** Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten in PS(90 kg mol<sup>-1</sup>)/Toluol-Mischungen

$c$	$T/\text{K}$	$S_T/\text{K}^{-1}$	$c$	$T/\text{K}$	$S_T/\text{K}^{-1}$
0.01	293.15	0.2052	0.4643	293.15	0.0263
0.01	303.15	0.1870	0.4643	303.15	0.0242
0.01	313.15	0.1747	0.4643	313.15	0.0224
0.01	323.15	0.1623	0.4643	323.15	0.0208
0.01	333.15	0.1490	0.4643	333.15	0.0192
0.01	343.15	–	0.4643	343.15	0.0180
0.0315	293.15	0.1451	0.5743	293.15	0.0212
0.0315	303.15	0.1350	0.5743	303.15	0.0197
0.0315	313.15	0.1222	0.5743	313.15	0.0181
0.0315	323.15	0.1138	0.5743	323.15	0.0168
0.0315	333.15	0.1061	0.5743	333.15	0.0155
0.0315	343.15	0.1016	0.5743	343.15	0.0144
0.1044	293.15	0.0816	0.7575	293.15	0.0145
0.1044	303.15	0.0749	0.7575	303.15	0.0130
0.1044	313.15	0.0692	0.7575	313.15	0.0125
0.1044	323.15	0.0643	0.7575	323.15	0.0112
0.1044	333.15	0.0594	0.7575	333.15	0.0108
0.1044	343.15	0.0552	0.7575	343.15	0.0102

**Tabelle A.9:** Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten in PS(90 kg mol<sup>-1</sup>)/Toluol-Mischungen



# B Programme

## B.1 Langevin-Gleichung

Die Simulation der Langevin-Gleichung wurde mit Hilfe eines Python-Programms durchgeführt. Dazu wird ein Euler-Schritt (siehe Gleichung (3.3.16)) berechnet. Das Programm erwartet als Übergabeparameter die Schrittzahl der Trajektorie. Der Zeitschritt  $dt$  wurde auf  $2 \times 10^{-3}$  s festgesetzt, da dies das kürzeste experimentell vorkommende Zeitintervall war.

```
#!/usr/bin/python

import random, sys
from math import sqrt, pi
from numpy import mean

if (len(sys.argv[1:]) == 0):
    print >> sys.stderr, "FEHLER! Ein Parameter erwartet:"
    print >> sys.stderr, "Usage: langevin.py [laenge_des_traces]"
    exit(-1)

## Laenge der Trajektorie
N = int(sys.argv[1])
## Startpositionen
x, y = 0., 0.
## aktuelle Zeit
zeit = 0.
## Zeitschritt
dt = 2.e-3
## Boltzmannkonstante
kb = 1.3806488e-23 #NIST
## Radius Goldkolloid
R = 125.e-9
## Viskositaeten eta und Temperaturen T
eta = 0.927e-3; T = 296.; ## Viskositaet Wasser@296K
```

```

### Staerke der stochastischen "Kraft"
### in Mikrometer/Sekunde
df = sqrt(2*kb*T/6/pi/eta/R/dt)*1e6

for n in range(N+1):
    print zeit, x, y
    zeit = 1e6*(n+1.)*dt #Zeit in Mikrosekunden
    x += dt*df*random.gauss(0,1)
    y += dt*df*random.gauss(0,1)

```

## B.2 MSD-Berechnung

Ein Python-Programm ermöglicht die Berechnung der MSD-Kurven aus einer Trajektorie. Dabei wird der Name einer Datei mit den Trajektorienaten übergeben, die im  $(t, x, y)$ -Format vorliegen muss. Auf der Standardausgabe werden dann zeilenweise  $\log \text{MSD}$  und  $\log \tau$  ausgegeben. Über den Parameter `tau_max` kann die maximale Lag-Zeit  $\tau$  eingestellt werden. Der Programmaufruf ist

```
./msd.py TRAJEKTORIE
```

```

#!/usr/bin/python

import sys
from numpy import mean, std, log10, genfromtxt

#####
### Liest Datei ein, die auf der Konsole uebergeben wird
try:
    dat = genfromtxt(sys.argv[1], dtype=float)
except:
    print >> sys.stderr, "Fehler beim Einlesen der Datei"
    exit(-1)

#####
### Mittleres tau berechnen
mean_time = 1.e-6*(dat[-1,0]/(len(dat)-1))

#####
## Umwandeln in floats und rechnen

```

```
tau_max = 50 ### maximale Lag-Time
zeit, msd = [], [] ### Leere Arrays anlegen
for tau in range(1,tau_max,1): ### Lag-Time
    sd, time = [], [] ### Leere Arrays anlegen bzw. leeren
    for i in range(tau,len(dat),1):
        ### Fuege neuen Eintrag zum Array sd hinzu
        sd.append((dat[i][1]-dat[i-tau][1])**2 +
            (dat[i][2]-dat[i-tau][2])**2)
    ### Ausgabe auf stdout in
    ### doppelt-logarithmischer Darstellung
    print log10(tau*mean_time), log10(mean(sd))
```

## B.3 Teilchenverfolgung

Das Programm zur Teilchenverfolgung ist in Tcl/Tk programmiert. Der Aufruf erfolgt über

```
./tracking
```

Es werden dann alle PGM-Dateien, die sich im selben Ordner befinden in die Dateiliste geschrieben und alle Teilchen, die im ersten Bild markiert mit der linken Maustaste markiert werden verfolgt. Die Positionen werden dann über einen 2D-Gauß-Fit bestimmt und auf die Standardausgabe geschrieben. Die Zeit wird aus dem Dateinamen bestimmt. Das Programm „find\_positions“, das den 2D-Fit durchführt muss separat geliefert werden. Hier wurde ein GNUPLOT-Skript verwendet, dem die Grauwerte  $I$  um das zu verfolgende Teilchen herum in einer  $(x, y, I)$ -Datei übergeben werden und anschließend mit einer Gauß-Funktion angepasst werden. Die optimalen Fitparameter werden dann von dem Tracking-Programm wieder eingelesen.

```
#!/usr/bin/wish

# global variables
global text_
global n_ ntracks_
global 2D_toggle data_file_ find_position_
global x_ y_

# size of square around particle
```

```
set n_ 10
# number of Trace
set ntracks_ 0

# 2D-fit or only darkest pixel
set 2D_toggle 1
# define temporary data file for 2D-fit
set data_file_ "./data_file.dat"
# external program for 2D-fit
set find_position_ "./find_position"

# usage
puts stderr "syntax: tracking.tcl > coordinates.dat"
puts stderr "          image formats: gif, ppm/pgm/pnm (binary)"

# identify particles with unique number ntracks_
proc IdentParticles {x y} {
    global n_ ntracks_
    global x_ y_

    set x [.c canvasx $x]
    set y [.c canvasy $y]

    NumberPoint $x $y .c $ntracks_
    set x_($ntracks_) $x
    set y_($ntracks_) $y
    incr ntracks_
}

# Main program
# track all particles that have been marked with left mouse button
# in all files that are in filelist
# start tracking after pressing right mouse button
proc TraceImages {filelist} {
    global x_ y_ ntracks_
    global text_
    set count 0

    bind .c <Button-1> {puts stderr "Den linken Mausknopf\
        nicht mehr druecken!"}
    bind .c <Button-3> {puts stderr "Den rechten Mausknopf\
        nur einmal druecken!"}
```

---

```

puts  "# $ntracks_"

foreach img_file $filelist {
  set text_ $img_file
  # get time of picture from name of imagefile
  # command depends on specific file name
  set time [exec bash -c "echo $img_file | cut -d '_' -f 1"]
  img1 read $img_file -shrink
  update
  puts -nonewline "$time "
  for {set i 0} {$i < $ntracks_} {incr i} {
    set x $x_($i)
    set y $y_($i)
    MarkRegion $x $y .c
    set g1 [Gauss $x $y img1]
    set x [lindex $g1 0]
    set y [lindex $g1 1]
    set flag [lindex $g1 2]
    MarkPoint $x $y .c
    if {$count == 0} {
      set xs($i) $x
      set ys($i) $y
    }
    if {$flag == 1} {
      # if 2D-fit has been sucessful
      puts -nonewline "$x $y "
    } else {
      # if 2D-fit failed
      # report imagefile name
      puts -nonewline "# $img_file "
    }
    set x_($i) $x
    set y_($i) $y
    update
    update idletasks
  }
  puts " "
}
Exit
}

```

```

# Identify particle visually with rectangle
proc MarkRegion {x y canvas} {
    global 2D_toggle data_file_ find_position_
    global n_
    set id [$canvas create rectangle [expr $x-$n_] [expr $y-$n_] \
        [expr $x+$n_] [expr $y+$n_] -outline white]
    update
    after 200 "$canvas delete $id"
}

# Identify particle with its unique number
proc NumberPoint {x y canvas num} {
    $canvas create text $x $y -fill yellow -text $num
    update
}

# Identify position of particle with circle
proc MarkPoint {x y canvas} {
    set id [$canvas create oval [expr $x-4] [expr $y-4] \
        [expr $x+4] [expr $y+4] -outline red ]
    after 200 "$canvas delete $id"
    update
}

# Find smalles grayvalue in a n_ x n_-Box
# around particles last position
proc Gauss {x0 y0 img} {
    global n_
    global 2D_toggle data_file_ find_position_

    # highest grayvalue in 16bit-PGM
    set min 65536
    set xmin x0
    for {set i -$n_} {$i <= $n_} {incr i} {
        set x [expr int($x0 + $i)]
        set sum 0.
        for {set j -$n_} {$j <= $n_} {incr j} {
            set y [expr int($y0 + $j)]
            set value [lindex [$img get $x $y] 0]
            set sum [expr $sum + $value]
        }
        if {$sum < $min} {

```

```

        set min $sum
        set xmin $x
    }
}

# highest grayvalue in 16bit-PGM
set min 65536
set ymin y0
for {set i -$n_} {$i <= $n_} {incr i} {
    set y [expr int($y0 + $i)]
    set sum 0.
    for {set j -$n_} {$j <= $n_} {incr j} {
        set x [expr int($x0 + $j)]
        set value [lindex [$img get $x $y] 0]
        set sum [expr $sum + $value]
    }
    if {$sum < $min} {
        set min $sum
        set ymin $y
    }
}

# write grayvalues in file
# allow for 2D-fit with help of external program
if $2D_toggle {
    set fd [open $data_file_ w]

    for {set i -$n_} {$i <= $n_} {incr i} {
        set x [expr int($xmin + $i)]
        for {set j -$n_} {$j <= $n_} {incr j} {
            set y [expr int($ymin + $j)]
            set value [lindex [$img get $x $y] 0]
            puts $fd "$x $y $value"
        }
    }
    close $fd
    set result [exec $find_position_ $data_file_]
    set xmin [lindex $result 0]
    set ymin [lindex $result 1]
}

if {[expr (pow($x0-$xmin,2) + pow($y0-$ymin,2))\}

```

```

        - pow($n_,2)] > 0} {
    return "$x0 $y0 0"
} else {
    return "$xmin $ymin 1"
}
}

# Exit strategy
# remove temporary files
proc Exit { } {
    global data_file_
    exec bash -c "rm $data_file_"
    exit
}

# Filelist delivered by bash command
set filelist [exec bash -c "ls *.pgm"]
set img_file [lindex $filelist 0]

# create image, read file
image create photo img1 -width 0 -height 0
img1 read $img_file -shrink

canvas .c -cursor crosshair -width [image width img1]
    -height [image height img1]
frame .f2
label .f2.l3 -text "  n:"
entry .f2.n -textvariable n_ -width 5
label .f2.l -textvariable text_
button .f2.b1 -text " quit " -command Exit -anchor e
pack .f2 .c -fill x
pack .f2.l3 -side left
pack .f2.n -side left
pack .f2.l -side left -padx 10
pack .f2.b1 -side right

bind .c <ButtonPress-2> {%W scan mark %x %y}
bind .c <B2-Motion> {%W scan dragto %x %y 1}
.c create image 0 0 -image img1 -anchor nw -tags image1

bind .c <Button-1> "IdentParticles %x %y"
bind .c <Button-3> "TraceImages {$filelist}"

```



## B.4 Berechnung des Konzentrations- und Viskositätsfeldes

Das Programm berechnet für das System PS/Toluol durch die Übergabe von Oberflächentemperatur des Kolloids in Kelvin, Molmasse des PS in Gramm pro Mol und Gleichgewichtsmassenbruch die Konzentrations- und Viskositätsfelder nach Gleichung (5.4.14):

```
./konzentration.py 400 16800000 0.03
```

```
#!/usr/bin/python
# -*- coding: utf-8 -*-

import sys
import numpy as np
import scipy.integrate as scinteg
import scipy.optimize as sciopt

#-----
# Hilfe
def usage():
    print >> sys.stderr, "\nProgramm zur Berechnung von"
    print >> sys.stderr, "\tr,\ntc(r)und\n\teta(r)\n"
    print >> sys.stderr, "Usage: ./konzentration.py T(R) M c0"
    print >> sys.stderr, "\tT(R) / Kelvin, M / g/mol, c0 g/g\n"
    exit()

#-----
# linke Seite der DGL
def LS(c, M):
    a = 3.294e-4 * M**0.58
    beta = 35.42 * M**(-0.5) + 0.82
    b = a/0.012 - 1.
    return (1. + b*c**beta) / (a * c * (1.-c))

#-----
# rechte Seite der DGL
def RS(r, R, TR, T0):
    theta = (TR - T0) / T0
```

```
gamma = 2.4
return (theta * R / r + 1.)*(-gamma) \
        * T0 * theta * R / r**2.

#-----
# Nullstellenfunktion
def Newtonfkt(c, c0, M, rs):
    res = scinteg.quad(LS, c, c0, args=(M))[0] - rs
    return res

#-----
# Konzentration bei r
def Conc (r, R, TR, T0, c0, M):
    r = max(R, r)
    rs = scinteg.quad(RS, r, np.inf, \
                      args=(R, TR, T0))[0]

    # Trick zur Vermeidung des Pols bei c = 0.
    lsmax = scinteg.quad(LS, 1.e-5, c0, \
                        args=(M), limit=10000)[0]

    if lsmax < rs:
        c = 1.e-5
    else:
        cstart = 0.5*c0
        if Newtonfkt(cstart, c0, M, rs) > 0:
            cstart = 0.9 * c0
        else:
            cstart = 0.0001 * c0
        c = scipy.optimize.fsolve(Newtonfkt, cstart, \
                                args=(c0, M, rs))[0]

    return c

#-----
# Berechne Viskosität eta(r)
def log_eta(r, R, TR, T0, c0, M):
    T = (TR - T0)*(R/r) + T0
    if TR==T0:
        c = c0
    else:
        c = Conc (r, R, TR, T0, c0, M)

    eta_s = 0.558
```

```

K = 8.62e-3
alpha = 0.736
KH = 0.4
n = 4.55
Bn = 2.474e-3

# Polymer-Anteil von eta
eta_p_tilde = c * K * M**alpha + \
               c**2 * K**2 * M**(2.*alpha) * KH + \
               c**n * K**n * M**(n*alpha) * Bn + 1.

return np.log10(eta_s) + np.log10(eta_p_tilde) - \
       logaT(T,c) + logaT(T0,0.)

#-----
# Berechne Shiftfaktor -log(a(T))
def logaT (T, c):
    C1, C2, Tgp, Tgs = 17.4, 51.6, 373., 117.
    Tg = 1./ (c/Tgp + (1-c)/Tgs) # Fox-Gleichung
    return C1 * (T-Tg) / (C2 + T - Tg)

#-----
# Main-Funktion
def main():
    if(len(sys.argv) < 4): # fehlende Parameter
        usage() # Hilfe ausgeben
    TR = float(sys.argv[1])
    M = float(sys.argv[2])
    c0 = float(sys.argv[3])

    R = 0.125 # Kolloidradius in Mikrometer
    T0 = 298. # Referenztemperatur T0 in Kelvin

    rl = np.logspace(-1,3,1000) #Abstand in Mikrometer
    print "#T(R) M c0", TR, M, c0
    for r in rl:
        c = Conc (r, R, TR, T0, c0, M)
        eta = 10**log_eta(r, R, TR, T0, c0, M)
        print r, c, eta

if __name__ == "__main__":
    main()

```



# Literaturverzeichnis

- [1] Soret, C.: Sur L'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saaline primitivement homogène dont deux parties sont portées a des températures différentes. *Arch. Geneve*, **22** (1881), 293
- [2] Ludwig, C.: Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösungen. *Sitzungsber. Kaiser. Akad. Wiss. (Math.-Naturw. Kl.)*, **20** (1856), 539
- [3] Braun, D. und Libchaber, A.: Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and Convection. *Phys. Rev. Lett.*, **89** (2002), 188103
- [4] Mast, C. B. und Braun, D.: Thermal Trap for DNA Replication. *Phys. Rev. Lett.*, **104** (2010), 188102
- [5] Dominguez, G., Wilkins, G. et al.: The soret effect and isotopic fractionation in high-temperature silicate melts. *Nature*, **473** (2012), 70
- [6] Cygan, R. T. und Carrigan, C. R.: Time-dependent soret transport - applications to brine and magma. *Chemical Geology*, **95** (1992), 201
- [7] Ghorayeb, K., Firoozabadi, A. et al.: Interpretation of the unusual fluid distribution in the yufutsu gas-condensate field. *SPE Journal*, **8** (2003), 114
- [8] Colfen, H. und Antonietti, M.: Field-flow fractionation techniques for polymer and colloid analysis. In SCHMIDT, M (Editor), *New Developments in Polymer Analytics I*, Volume 150 von *Advances in Polymer Science*, 67–187. Springer-Verlag Berlin, 2000
- [9] Wienken, C. J., Baaske, P. et al.: Protein-binding assays in biological liquids using microscale thermophoresis. *Nature Comm.*, **1** (2010)
- [10] Taniguchi, N.: On the basic concept of “nano-technology.”. In *Proceedings of the ICPE*. Japan Society of Precision Engineering, 1974
- [11] Dhont, J. K. G.: *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier, 1996
- [12] Dougherty, T. J., Gomer, C. J. et al.: Photodynamic therapy. *J. Natl. Cancer Inst.*, **90** (1998), 889
- [13] Kousis, P. C., Henderson, B. W. et al.: Photodynamic Therapy Enhancement of Antitumor Immunity Is Regulated by Neutrophils. *Cancer Research*, **67** (2007), 10501

- [14] Huang, F. M., Kao, T. S. et al.: Nanohole Array as a Lens. *Nano Lett.*, **8** (2008), 2469
- [15] Aieta, F., Genevet, P. et al.: Aberration-Free Ultrathin Flat Lenses and Axi-cons at Telecom Wavelengths Based on Plasmonic Metasurfaces. *Nano Letters*, (2012)
- [16] Ellenbogen, T., Seo, K. et al.: Chromatic Plasmonic Polarizers for Active Visible Color Filtering and Polarimetry. *Nano Lett.*, **12** (2012), 1026
- [17] Lee, K.-S. und El-Sayed, M. A.: Gold and Silver Nanoparticles in Sensing and Imaging: Sensitivity of Plasmon Response to Size, Shape, and Metal Composition. *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006), 19220
- [18] Freestone, I., Meeks, N. et al.: The Lycurgus Cup - A Roman Nanotechnology. *Gold Bulletin*, **40** (2007), 270
- [19] Soret, C.: Sur L'Etat d'équilibre des dissolutions dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, **II** (1879), 48
- [20] Soret, C.: Influence de la température sur la distribution des sels dans leurs solutions. *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **91** (1880), 289
- [21] Hartmann, S., Köhler, W. et al.: The isotope Soret effect in molecular liquids: a quantum effect at room temperatures. *Soft Matter*, **8** (2012), 1355
- [22] Hartmann, S., Wittko, G. et al.: Thermophobicity of Liquids: Heats of Transport in Mixtures as Pure Component Properties. *Phys. Rev. Lett.*, **109** (2012), 065901
- [23] Wittko, G. und Köhler, W.: Precise determination of the Soret, thermal diffusion and mass diffusion coefficients of binary mixtures of dodecane, isobutylbenzene and 1,2,3,4-tetrahydronaphthalene by a holographic grating technique. *Philos. Mag.*, **83** (2003), 1973
- [24] Platten, J. K., Bou-Ali, M. M. et al.: Benchmark values for the Soret, thermal diffusion and diffusion coefficient of three binary organic liquid mixtures. *Philos. Mag.*, **83** (2003), 1968
- [25] Wittko, G. und Köhler, W.: On the temperature dependence of thermal diffusion of liquid mixtures. *Europhys. Lett.*, **78** (2007), 46007
- [26] Enge, W. und Köhler, W.: Thermal diffusion in a critical polymer blend. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6** (2004), 2373

- [27] Enge, W. und Köhler, W.: Correlation between the Soret coefficient and the static structure factor in a polymer blend. *Eur. Phys. J. E*, **15** (2004), 265
- [28] Rauch, J. und Köhler, W.: On the Molar Mass Dependence of the Thermal Diffusion Coefficient of Polymer Solutions. *Macromolecules*, **38** (2005), 3571
- [29] Rauch, J. und Köhler, W.: Collective and thermal diffusion in dilute, semidilute, and concentrated solutions of polystyrene in toluene. *J. Chem. Phys.*, **119** (2003), 11977
- [30] de Gans, B., Kita, R. et al.: Negative thermodiffusion of polymers and colloids in solvent mixtures. *J. Chem. Phys.*, **118** (2003), 8073
- [31] Schimpf, M. E. und Giddings, J. C.: Characterization of thermal diffusion in polymer solutions by thermal field-flow fractionation: effects of molecular weight and branching. *Macromolecules*, **20** (1987), 1561
- [32] Schimpf, M. E. und Giddings, J. C.: Characterization of thermal diffusion in polymer solutions by thermal field-flow fractionation: Dependence on polymer and solvent parameters. *J. Polym. Sci. B*, **27** (1989), 1317
- [33] Ning, H., Buitenhuis, J. et al.: Thermal diffusion behavior of hard-sphere suspensions. *J. Chem. Phys.*, **125** (2006), 204911
- [34] Dhont, J. K. G.: Thermodiffusion of interacting colloids. I. A statistical thermodynamics approach. *J. Chem. Phys.*, **120** (2004), 1632
- [35] Dhont, J. K. G.: Thermodiffusion of interacting colloids. II. A microscopic approach. *J. Chem. Phys.*, **120** (2004), 1642
- [36] Duhr, S. und Braun, D.: Why molecules move along a temperature gradient. *PNAS*, **103** (2006), 19678
- [37] de Groot, S. R. und Mazur, P.: *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover, New York, 1984
- [38] Hartung, M.: *A Detailed Treatment of the Measurement of Transport Coefficients in Transient Grating Experiments*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2008
- [39] Onsager, L.: Reciprocal relations in irreversible processes I. *Phys. Rev.*, **37** (1931), 405
- [40] Onsager, L.: Reciprocal relations in irreversible processes II. *Phys. Rev.*, **38** (1931), 2265

- [41] Le Chatelier, H. L.: Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, **99** (1884), 786
- [42] Tyrrell, H. J. V.: *Diffusion and Heat Flow in Liquids*. Butterworth, London, 1961
- [43] Enge, W.: *Thermodiffusion in Polymermischungen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2004
- [44] Mialdun, A. und Shevtsova, V.: Measurement of the Soret and diffusion coefficients for benchmark binary mixtures by means of digital interferometry. *J. Chem. Phys.*, **134** (2011)
- [45] Kishikawa, Y., Shinohara, H. et al.: Temperature dependence of thermal diffusion for aqueous solutions of monosaccharides, oligosaccharides, and polysaccharides. *Phys. C*, **14** (2012), 10147
- [46] Kopitzki, K. und Herzog, P.: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher Physik. Vieweg+Teubner Verlag, 2007
- [47] Kreibig, U. und Vollmer, M.: *Optical properties of Metal Clusters*. Springer, 1995
- [48] Christ, A.: *Optical properties of metallic photonic crystal structures*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2005
- [49] van de Hulst, H. C.: *Light scattering by small particles*. Dover Pubn Inc., 1981
- [50] Mie, G.: Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.*, **25** (1908), 377
- [51] Johnson, P. B. und Christy, R. W.: Optical Constants of the Noble Metals. *Phys. Rev. B*, **6** (1972), 4370
- [52] Shahbazyan, T. V., Perakis, I. E. et al.: Size-Dependent Surface Plasmon Dynamics in Metal Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, **81** (1998), 3120
- [53] Sönnichsen, C.: *Plasmons in metal nanostructures*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2001
- [54] Haiss, W., Thanh, N. T. K. et al.: Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Anal. Chem.*, **79** (2007), 4215
- [55] Lienhard, J. H.: *A heat transfer textbook*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 2. ed., 1. print. Edition, 1987



- [56] Carslaw, H. S. und Jaeger, J. C.: *Conduction of Heat in Solids*. Oxford University Press, 1973
- [57] Ge, Z., Cahill, D. G. et al.: Thermal Conductance of Hydrophilic and Hydrophobic Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, **96** (2006), 186101
- [58] Plech, A., Kotaidis, V. et al.: Laser-induced heating and melting of gold nanoparticles studied by time-resolved x-ray scattering. *Phys. Rev. B*, **70** (2004), 195423
- [59] Baffou, G. und Rigneault, H.: Femtosecond-pulsed optical heating of gold nanoparticles. *Phys. Rev. B*, **84** (2011), 035415
- [60] Baffou, G., Quidant, R. et al.: Thermoplasmonics modeling: A Green's function approach. *Phys. Rev. B*, **82** (2010), 165424
- [61] Ingenhousz, J.: *Vermischte Schriften physisch medicinischen Inhalts*, Volume 2. Wappler, 1784
- [62] Bywater, J.: *Physiological Fragments: To Which are Added Supplementary Observations, to Shew that Vital Energies are of the Same Nature, and Both Derived from Solar Light*. R. Hunter, London, 1824. Erstmals erschienen 1819
- [63] Brown, R.: XXVII. A brief account of microscopical observations made in the months of June, July and August 1827, on the particles contained in the pollen of plants; and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Edinburgh New Philosophical Journal*, **5** (1828), 358
- [64] Einstein, A.: Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.*, **322** (1905), 549
- [65] Smoluchowski, M.: Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik*, **326** (1906), 756
- [66] Landau, L. D. und Lifschitz, E. M.: *Lehrbuch der theoretischen Physik VI, Hydrodynamik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1981
- [67] Levi, V. und Gratton, E.: Exploring dynamics in living cells by tracking single particles. *Cell Biochemistry and Biophysics*, **48** (2007), 1
- [68] Metzler, R. und Klafter, J.: The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Physics Reports*, **339** (2000), 1
- [69] Burgis, M., Schaller, V. et al.: Anomalous diffusion in viscosity landscapes. *New J. Phys.*, **13** (2011), 043031

- [70] Caspi, A., Granek, R. et al.: Diffusion and directed motion in cellular transport. *Phys. Rev. E*, **66** (2002), 011916
- [71] Shlesinger, M. F., Klafter, J. et al.: Above, below and beyond Brownian motion. *Am. J. Phys.*, **67** (1999), 1253
- [72] Malchus, N. und Weiss, M.: Anomalous Diffusion Reports on the Interaction of Misfolded Proteins with the Quality Control Machinery in the Endoplasmic Reticulum. *Biophys. J.*, **99** (2010), 1321
- [73] Haramagatti, C. R., Schacher, F. H. et al.: Diblock copolymer membranes investigated by single-particle tracking. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011), 2278
- [74] Calvo-Muñoz, E. M., Selvan, M. E. et al.: Applications of a general random-walk theory for confined diffusion. *Phys. Rev. E*, **83** (2011), 011120
- [75] Raccis, R., Nikoubashman, A. et al.: Confined Diffusion in Periodic Porous Nanostructures. *ACS Nano*, **5** (2011), 4607
- [76] Hohlbein, J., Steinhart, M. et al.: Confined Diffusion in Ordered Nanoporous Alumina Membranes. *Small*, **3** (2007), 380
- [77] Kolmogoroff, A.: Über die analytischen Methoden in der Wahrscheinlichkeitsrechnung. *Mathematische Annalen*, **104** (1931), 415
- [78] Reif, F.: *Statistische Physik und Theorie der Wärme*. de Gruyter, Berlin [u.a.], 2., durchges. u. erw. Aufl. Edition, 1985
- [79] Honerkamp, J.: *Stochastic dynamical systems : concepts, numerical methods, data analysis*. VCH, New York, 1994
- [80] Charsooghi, M. A., Akhlaghi, E. A. et al.: A MATLAB program to calculate translational and rotational diffusion coefficients of a single particle. *Computer Physics Communications*, **182** (2011), 400
- [81] Saxton, M. J.: Single-particle tracking: The distribution of diffusion coefficients. *Biophys. J.*, **72** (1997), 1744
- [82] Carter, B. C., Shubeita, G. T. et al.: Tracking single particles: a user-friendly quantitative evaluation. *Physical Biology*, **2** (2005), 60
- [83] Nobelprize.org: The Nobel Prize in Physics 1991, 7. April 2011
- [84] Strobl, G. R.: *The Physics of Polymers*. Springer, 1997

- [85] Rubinstein, M. und Colby, R. H.: *Polymer Physics*. Oxford University Press, 2005
- [86] Li, J.-F., Lu, Y.-J. et al.: A slow relaxation mode of polymer chains in a semidilute solution. *Chin. J. Polym. Sci.*, **26** (2008), 465
- [87] Doi, M. und Edwards, S. F.: *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford University Press, 1986
- [88] Terao, K., Hokaja, T. et al.: Solution Properties of Polymacromonomers Consisting of Polystyrene. 3. Viscosity Behavior in Cyclohexane and Toluene. *Macromolecules*, **32** (1999), 3690
- [89] Plazek, D. J. und O'Rourke, V. M.: Viscoelastic behavior of low molecular weight polystyrene. *J. Polym. Sci. A-2*, **9** (1971), 209
- [90] Mauro, J. C., Yue, Y. et al.: Viscosity of glass-forming liquids. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **106** (2009), 19780
- [91] Adam, M. und Delsanti, M.: Viscosity and longest relaxation-time of semidilute polymer-solutions. I. Good Solvent. *J. Phys. France*, **44** (1983), 1185
- [92] Hirose, M., Oshima, E. et al.: Viscosity of concentrated styrene solutions of polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **12** (1986), 9
- [93] Bouldin, M., Kulicke, W. M. et al.: Prediction of the non-newtonian viscosity and shear stability of polymer-solutions. *Coll. Polym. Sci.*, **266** (1988), 793
- [94] Whittier, R. E., Xu, D. et al.: Viscosity of polystyrene solutions expanded with carbon dioxide. *J. Appl. Polym. Sci.*, **99** (2006), 540
- [95] Kulicke, W. M. und Kniewske, R.: The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions. *Rheol. Acta*, **23** (1984), 75
- [96] Hartung, M., Rauch, J. et al.: Thermal diffusion of dilute polymer solutions: The role of solvent viscosity. *J. Chem. Phys.*, **125** (2006), 214904
- [97] de Gennes, P. G.: Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles. *J. Chem. Phys.*, **55** (1971), 572
- [98] Brandrup, J. und Immergut, E. H. (Editoren): *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons, Inc., 1989
- [99] Williams, M. L., Landel, R. F. et al.: The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **77** (1955), 3701

- [100] Masuko, T., Sato, M. et al.: Diffusion of disperse dye in atactic polystyrene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **22** (1978), 1431
- [101] Fox, T. G.: Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1** (1956), 123
- [102] Wiedersich, J., Surovtsev, N. et al.: A Comprehensive Light Scattering Study of the Glass Former Toluene. *J. Chem. Phys.*, **113** (2000), 1143
- [103] Rauch, J.: *Diffusion und Thermodiffusion in Polymerlösungen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2006
- [104] Meyerhoff, G. und Nachtigall, K.: Diffusion, thermodiffusion, and thermal diffusion of polystyrene in solution. *J. Polym. Sci.*, **57** (1962), 227
- [105] Köhler, W., Rosenauer, C. et al.: Holographic grating study of mass and thermal diffusion of polystyrene/toluene solutions. *Int. J. Thermophys.*, **16** (1995), 11
- [106] Wiegand, S.: Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004), R357
- [107] Zhang, K. J., Briggs, M. E. et al.: Thermal and mass diffusion in a semidilute good solvent-polymer solution. *J. Chem. Phys.*, **111** (1999), 2270
- [108] Chan, J., Popov, J. J. et al.: Soret Coefficients for Aqueous Polyethylene Glycol Solutions and Some Tests of the Segmental Model of Polymer Thermal Diffusion. *J. Solution Chem.*, **32** (2003), 197
- [109] Brenner, H.: Elementary kinematical model of thermal diffusion in liquids and gases. *Phys. Rev. E*, **74** (2006), 036306
- [110] Khazanovich, T. N.: On the theory of thermal diffusion in dilute polymer solutions. *J. Polym. Sci. C*, **16** (1967), 2463
- [111] Semenov, S. und Schimpf, M.: Thermophoresis of dissolved molecules and polymers: Consideration of the temperature-induced macroscopic pressure gradient. *Phys. Rev. E*, **69** (2004), 011201
- [112] Nicolai, T. und Brown, W.: Cooperative Diffusion of Concentrated Polymer Solutions: A Static and Dynamic Light Scattering Study of Polystyrene in DOP. *Macromolecules*, **29** (1996), 1698
- [113] Pohl, D. W., Schwarz, S. E. et al.: Forced Rayleigh Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **31** (1973), 32

- [114] Pohl, D. W.: First Stage of Spinodal Decomposition Observed by Forced Rayleigh Scattering. *Phys. Lett.*, **77A** (1980), 53
- [115] Köhler, W.: Thermodiffusion in polymer solutions as observed by forced Rayleigh scattering. *J. Chem. Phys.*, **98** (1993), 660
- [116] Becker, A., Köhler, W. et al.: A scanning Michelson interferometer for the measurement of the concentration and temperature derivative of the refractive index of liquids. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99** (1995), 600
- [117] Behrens, W. J. und Küster, E.: *Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik*, Volume 10. Harald Bruhn, Braunschweig, 1893
- [118] Zernike, F.: Phase contrast, a new method for the microscopic observation of transparent objects, Part II. *Physica*, **9** (1942), 974
- [119] Riesenberg, H. (Editor): *Handbuch der Mikroskopie*. VEB Verlag Technik Berlin, 3. Aufl. Edition, 1988
- [120] Hopkins, H. H.: A Note on the Theory of Phase-Contrast Images. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, **66** (1953), 331
- [121] Voit, A.: *Photothermische Strukturierung binärer Polymermischungen*. Dissertation, Universität Bayreuth, 2007
- [122] Guenoun, P., Gastaud, R. et al.: Spinodal decomposition patterns in an iso-density critical binary fluid: Direct-visualization and light-scattering analyses. *Phys. Rev. A*, **36** (1987), 4876
- [123] Voit, A.: *Untersuchung von Transportprozessen in binären Flüssigkeiten mit Hilfe thermischer Linsen*. Diplomarbeit, Universität Bayreuth, 2003
- [124] He, L. und Niemeyer, B.: A Novel Correlation for Protein Diffusion Coefficients Based on Molecular Weight and Radius of Gyration. *Biotechnology Progress*, **19** (2003), 544
- [125] Martin, M. N., Basham, J. I. et al.: Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly. *Langmuir*, **26** (2010), 7410
- [126] Schwaiger, F., Zimmermann, W. et al.: Transient cage formation around hot gold colloids dispersed in polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, **135** (2011), 224905
- [127] Schwaiger, F. und Köhler, W.: Photothermal deformation of a transient polymer network. *Macromolecules*, **46** (2013), 1673

- [128] Jackson, J. D.: *Classical Electrodynamics*. John Wiley & Sons, Inc., 1998
- [129] Glasser, M. L.: Potential of a point charge between capacitor plates. *Am. J. Phys.*, **38** (1970), 415
- [130] Pumplin, J.: Application of Sommerfeld-Watson Transformation to an Electrostatic Problem. *Am. J. Phys.*, **37** (1969), 737
- [131] Svoboda, K. und Block, S. M.: Optical trapping of metallic Rayleigh particles. *Opt. Lett.*, **19** (1994), 930
- [132] Hansen, P. M., Bhatia, V. K. et al.: Expanding the Optical Trapping Range of Gold Nanoparticles. *Nano Lett.*, **5** (2005), 1937
- [133] Atkins, P. W.: *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH, 3., korrigierte Aufl. Edition, 2001
- [134] Königer, A. und Köhler, W.: Optical Funneling and Trapping of Gold Colloids in Convergent Laser Beams. *ACS Nano*, **6** (2012), 4400
- [135] Korson, L., Drost-Hansen, W. et al.: Viscosity of water at various temperatures. *J. Chem. Phys.*, **73** (1969), 34
- [136] Wade, W. F., Freed, J. H. et al.: Translational Diffusion of Class-II Major Histocompatibility Complex-Molecules is Constrained by Their Cytoplasmic Domains. *J. Cell Biol.*, **109** (1989), 3325
- [137] Michalet, X.: Mean square displacement analysis of single-particle trajectories with localization error: Brownian motion in an isotropic medium. *Phys. Rev. E*, **82** (2010), 041914
- [138] Feller, W.: *An Introduction to Probability Theory and Its Applications*. John Wiley & Sons, Inc., 1968
- [139] Merabia, S., Keblinski, P. et al.: Critical heat flux around strongly heated nanoparticles. *Phys. Rev. E*, **79** (2009), 021404
- [140] Merabia, S., Shenogin, S. et al.: Heat transfer from nanoparticles: A corresponding state analysis. *PNAS*, **106** (2009), 15113
- [141] Kashiwagi, H., Hashimoto, T. et al.: Thermal conductivity and density of toluene in the temperature range 273–373 K at pressures up to 250 MPa. *Int. J. Thermophys.*, **3** (1982), 201

- [142] Fröba, A. P. und Leipertz, A.: Accurate Determination of Liquid Viscosity and Surface Tension Using Surface Light Scattering (SLS): Toluene Under Saturation Conditions Between 260 and 380 K. *Int. J. Thermophys.*, **24** (2003), 895
- [143] Lide (Editor): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC, 76th Edition, 1995
- [144] Santos, F., de Castro, C. et al.: Standard reference data for the viscosity of toluene. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **35** (2006), 1
- [145] Kishikawa, Y., Wiegand, S. et al.: Temperature Dependence of Soret Coefficient in Aqueous and Nonaqueous Solutions of Pullulan. *Biomacromolecules*, **11** (2010), 740
- [146] Iacopini, S. und Piazza, R.: Thermophoresis in protein solutions. *Europhys. Lett.*, **63** (2003), 247
- [147] Königer, A., Meier, B. et al.: Measurement of the soret, diffusion, and thermal diffusion coefficients of three binary organic benchmark mixtures and of ethanol–water mixtures using a beam deflection technique. *Philos. Mag.*, **89** (2009), 907
- [148] Mason, T. G. und Weitz, D. A.: Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids. *Phys. Rev. Lett.*, **74** (1995), 1250
- [149] Yanagishima, T., Frenkel, D. et al.: Real-time monitoring of complex moduli from micro-rheology. *J. Phys. Condens. Matter*, **23** (2011), 194118





# Danksagung

An erster Stelle ist hier mein Doktorvater Werner Köhler zu nennen. Er gab mir die Möglichkeit, in seiner Arbeitsgruppe meine Diplom- und anschließend diese Doktorarbeit anzufertigen. Seine ständige Bereitschaft zu Diskussionen, sein Ideenreichtum und die fortwährende Unterstützung haben die Arbeit entscheidend geprägt. Dafür möchte ich mich herzlich bedanken.

Bei Prof. Dr. Matthias Weiß möchte ich mich herzlich für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens bedanken.

Eine Doktorarbeit lässt sich niemals schreiben, wenn nicht ein passendes Umfeld vorhanden ist. Hier am Lehrstuhl EPIV gab es damit keine Probleme, denn hier hat sogar die Laserschutz-Belehrung Spaß gemacht. Immer war eine helfende Hand zu finden, wenn ich sie gebraucht habe. Ich möchte mich dafür bei allen aktuellen und auch ehemaligen Mitarbeitern bedanken. Dazu zählen insbesondere natürlich meine ehemaligen Kommilitonen, aber auch diejenigen, die im Laufe der Jahre an den Lehrstuhl gekommen (und zum Teil auch wieder weg) sind.

Hervorzuheben sind einige Menschen, deren Hilfe mir, aus welchen Gründen auch immer, besonders wichtig war. Anfangen möchte ich mit der Sekretärin Evelyn Hülsmann, die selbst im größten Stress immer noch ein freundliches Wort und ein Lächeln übrig hatte. Die Abgründe der Universitätsverwaltung waren ohne ihre Hilfe für mich nicht zu bewältigen. Auch Werner Reichstein war immer unverzüglich zur Stelle, wenn REM-Aufnahmen, eine neue Vakuumpumpe oder auch nur ein Backofen benötigt wurden. Stefan Schlichts einziger Fehler ist wohl, dass er Fan vom falschen Fußballverein ist; ansonsten kann ich auch ihm nur danken für die Unterstützung bei allen elektronischen Bauteilen die ich in meinem Aufbauten benötigte, aber auch der Reparatur von Kreiseln, die nur meiner Unterhaltung dienten. Ohne die Unterstützung der Mechanik-Werkstatt, insbesondere von Frank Neumann, wäre wohl so manche Idee schon bei der Konzeption eingestampft worden. Für die häufig sehr schnelle und auch immer kompetente Hilfe danke ich allen dort Tätigen.

Mit Steffen Hartmann habe ich schon an der Uni Bayreuth studiert, auch wenn wir uns eigentlich erst ab dem dritten Semester wirklich kennengelernt haben. Seitdem haben wir uns gemeinsam durch die Übungsgruppen, Vorlesungen, Praktika („Das ist ja noch viel schlimmer; da hätten Sie sich vorbereiten müssen.“), Diplom- und Doktorarbeit gekämpft. Das war natürlich viel Arbeit, aber häufig genug auch viel Spaß (nicht immer für die Betreuer, aber eigentlich immer für uns). Für all die Unterstützung, die vielen Gespräche über Physik, Politik, Musik, Filme und überhaupt alles, was wir in diesen diesen vielen Jahren bequatscht haben, möchte ich mich bei ihm bedanken.

Matthias „Könich“ Gebhardt kam erst recht spät in unsere Arbeitsgruppe, aber bereits nach kurzer Zeit war klar, dass wir uns super verstehen würden (abgesehen vom fräנגgisch'n Dialekt natürlich). Wenn ich mal wieder nicht wusste, warum meine Programme nicht das machen, was ich von ihnen erwartete oder meine Mechanik-Rechenkünste nicht das lieferten, was die Musterlösung vorhersagte, hatte ich jederzeit einen kompetenten Ansprechpartner. Immerhin konnte ich mich für letzteres mit Tipps zur Justierung seines Aufbaus revanchieren. Unvergessen sind auch die vielen „Unterhaltungen“ (wenn man das noch so nennen kann) in der Kaffecke, die erschreckend oft in wenig kontrolliertem Gelächter endeten.

Dominique „Track-Man“ Ernst habe ich erst während meiner Diplomarbeit kennengelernt, aber nachdem sich herausgestellt hatte, dass er auch Fan vom besten Verein der Welt ist, war klar, wie gut wir uns verstehen würden. So gut, dass manchmal nur ein Blick reichte, um klar zu machen, worüber man gerne lachen möchte...und es wurde immer verstanden. Die Höhepunkte in diesem Zusammenhang waren wohl der Trip nach London („London, Baby!“) und natürlich das DFB-Pokalfinale 2012 in Dortmund in der Westfalenhalle („Jubel, Trubel, Dortmund hat das Double“). Die vielen Koch- und Miami-Abende, die Skatrunden im Foyer, die Kaffeepausen und die Mensabesuche dürfen hier natürlich nicht untergehen: sie haben die Diplom- und Doktorarbeit entscheidend aufgehellt. Aber ich darf mich auch bei ihm bedanken für die vielen fachlichen Diskussionen über MSDs, Diffusionskoeffizienten, Diffusionsarten, Fehlerbestimmung und überhaupt das ganze Physik-Zeug. Das hat mir häufig geholfen, weiterzukommen; manchmal hat es auch gereicht, zu sehen, dass andere die gleichen Probleme haben wie ich...das ist immer wieder sehr tröstlich.

Abschließend möchte ich besonders meinen Eltern und meinem Bruder danken. Ihnen verdanke ich mehr, als ich hier in dieser Arbeit ausdrücken kann. Trotzdem will ich es versuchen: hinter allem, was ich erreicht habe, steckt eure helfende Hand; ihr habt mir meinen Lebensweg ermöglicht, mich unterstützt, mich geleitet, meine Freude geteilt, wenn ich Spaß an meiner Arbeit hatte und mein Leid gelindert, wenn ich kurz vor der Aufgabe stand. Für all das und noch noch so viel mehr, werde ich euch immer dankbar sein!

# Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne fremde Hilfe und nur unter Benutzung der in der Literatur angegebenen Werke angefertigt habe.

Ich erkläre, dass ich keine früheren Promotionsversuche durchgeführt habe.

Ich erkläre weiterhin, dass die Hilfe von gewerblichen Promotionsberatern beziehungsweise -vermittlern oder ähnlichen Dienstleistern weder bisher in Anspruch genommen wurde noch künftig in Anspruch genommen wird.

Bayreuth, den 14. Februar 2013